JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 101.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1921.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

OCT 11 1921

1920/21. No. 1—3.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 101.

ERSTES BIS DRITTES HEFT.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 101 ℳ 50.—.
Nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.
Ausgegeben im August 1921

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.

Martin Freund†, nach Versuchen von W. W. Melber und Erich Schlesinger: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins. (Hierzu Tafel I.) 1

W. König und H. Haller: Über einige neue Abkömmlinge der J-Säure 38

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Gustav Stäuble: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 4. Mitteilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte am 2-Aminonaphtalin 58

Wilhelm Steinkopf und Fritz Beiersdorf: Über die katalytische Hydrierung linksdrehender Javaölfraktionen. (Aus dem organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule zu Dresden.) 75

Wilhelm Steinkopf und Julius Herold: Über die Darstellung von Thionylfluorid und über Versuche zur Darstellung von Carbonylfluorid. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem und dem organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule in Dresden.) 79

Wilhelm Steinkopf und Hans Winternitz: Über Beziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle. (Aus den chem. Instituten der Technischen Hochschulen Karlsruhe und Dresden.) . 82

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Metadioxybenzaldehyds 93

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Inhalt

zu Band 101.

(Neue Folge.)

Erstes bis drittes Heft.

(August 1920.)

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.

Martin Freund†: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins; nach Versuchen von W. W. Melber und Erich Schlesinger. (Hierzu Tafel I) 1

W. König und H. Haller: Über einige neue Abkömmlinge der J-Säure 38

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Gustav Stäuble: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 4. Mitteilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte am 2-Aminonaphtalin 58

Wilhelm Steinkopf und Fritz Beiersdorf: Über die katalytische Hydrierung linksdrehender Javaölfraktionen . . 75

Wilhelm Steinkopf und Julius Herold: Über die Darstellung von Thionylfluorid und über Versuche zur Darstellung von Carbonylfluorid 79

Wilhelm Steinkopf und Hans Winternitz: Über Beziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle 82

397235

Seite

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Metadioxybenzaldehyds 93

Viertes bis sechstes Heft.

(Oktober 1920.)

O. Hinsberg: Zweikerntheorie der Atome und periodisches System 97

C. v. Rechenberg: Normaldampfdrucke 112

J. Tröger und G. Lange: Über o-, m- und p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure 123

J. Tröger und E. Nolte: Experimentaluntersuchung über einen etwaigen Einfluß elektronegativer Gruppen auf die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome in arylsulfonierten Methylenderivaten 136

J. Tröger und R. Wunderlich: Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf arylsulfonierte Acetonitrile und Propionitrile 157

Clemens Kleber und Wolff Frh. von Rechenberg: Eine neue Bestimmungsmethode von Cineol (Eucalyptol) in ätherischen Ölen 171

Siebentes bis neuntes Heft.

(Januar 1921.)

Walther Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII. Mitbearbeitet von G. Bauriedel, G. Geisselbrecht, A. Seeger und J. Winkler 177

W. Dilthey und Chr. Bloss: In m-Stellung substituierte Pyryliumsalze. (Über Pyryliumverbindungen. IX) . . 207

F. Lenze, B. Pleus und J. Müller: Über Untersuchungen von Holzzellstoff 213

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien.

B. Linke: Über die Einwirkung der drei isomeren Äthylaminobenzoesäuren auf Benzo- und Toluchinon . . 265

Zehntes bis zwölftes Heft.

(März 1921.)

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt und Aug. Goeb: Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schrötterschen Oxycamphers 273

Ragnar Söderquist: Über optisch-aktive 1-Amino-1,2-diphenyläthane 293

Ernst Stern: Über vegetabilische Holzleime 308

E. Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine 328

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen und Irene Rosenberg: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 5. Mitteilung: Über den Einfluß von Chlor und Brom auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids mit Natriumäthylat 333

Mitteilung aus dem allgem. chemischen Institut der Universität Göttingen.

Heinrich Remy: Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde des Rutheniums und des Osmiums 341

Mitteilung aus dem chem. Laborator. der Universität Frankfurt; Institut des physikalischen Vereins.

Beitrag zur Kenntnis des Kodeins:

von

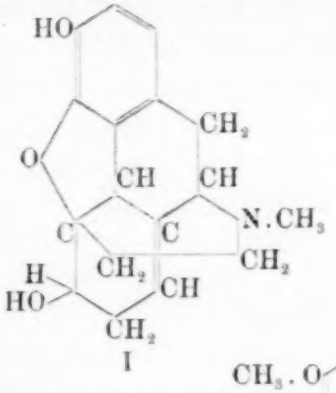
Martin Freund †[1],

nach Versuchen von **W. W. Melber** und **Erich Schlesinger**.

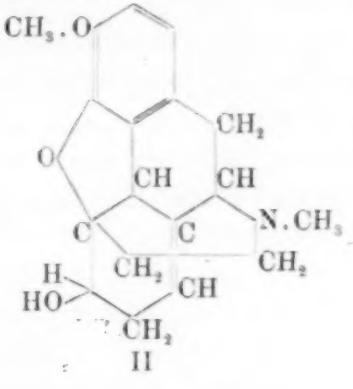
(Hierzu Tafel I.)

(Eingegangen am 5. April 1919.)

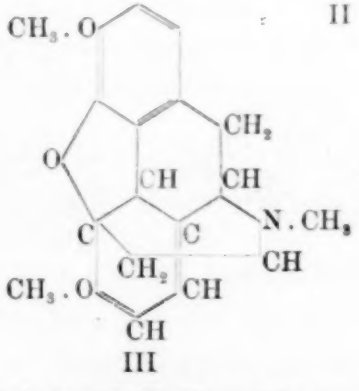
Nach jahrzehntelangen Forschungen über Morphin und Kodein, welche von Vongerichten, Knorr und Pschorr ausgeführt und durch Untersuchungen von M. Freund und seinen Mitarbeitern über Thebain ergänzt worden sind, hat Knorr die Konstitution des Morphin (I), Kodein (II), Thebain (III) durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



I



II



III

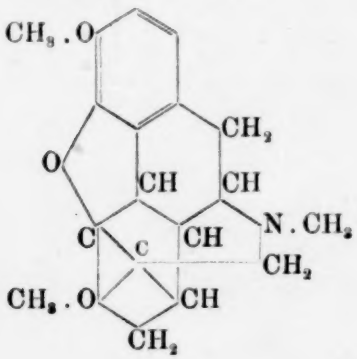
[1]) Nachgelassene Arbeit von M. Freund, an welcher er die letzte Korrektur nicht mehr hat erledigen können.

In letzter Zeit sind aber Zweifel entstanden, ob diese Alkaloide tatsächlich eine bzw. zwei aliphatische Doppelbindungen enthalten, wie jene Strukturformeln sie aufweisen. So machten Gadamer[1]), von Braun[2]) und neuerdings Freund und Speyer[3]) Beobachtungen, die gegen das Vorhandensein von aliphatischen Doppelbindungen sprechen. Die Letztgenannten untersuchten das Verhalten des Phenyldihydrothebains gegen Reduktionsmittel.

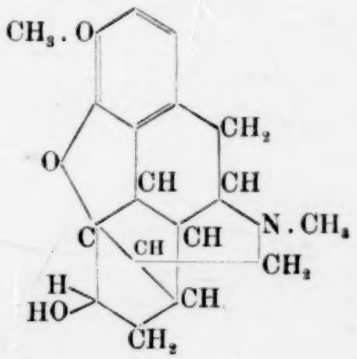
Alle üblichen Methoden, selbst die so außerordentlich energische elektrolytische Reduktion nach Tafel, ließen das Phenyldihydrothebain unverändert. Nur bei der Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium wurde eine Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff festgestellt, und eine neue Base von der Zusammensetzung

$$C_{25}H_{29}NO_3$$

erhalten, die sich aber als sekundär erwies. Der aufgenommene Wasserstoff ist also nicht an eine Kohlenstoffdoppelbindung angelagert, sondern zur Sprengung des stickstoffhaltigen Ringes verbraucht worden. Freund und Speyer schlossen daraus, daß im Phenyldihydrothebain und ebenso im Thebain keine Doppelbindung vorhanden sei und stellten für dieses Alkaloid eine Formel mit einem zentralen Kohlenstoffatom (IV) zur Diskusion, welche, wenn sie sich als richtig erweisen sollte, zur Abänderung der Knorrschen Kodeinformel (II) in (V) führen würde:



IV

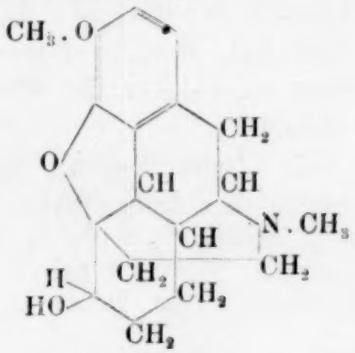


V

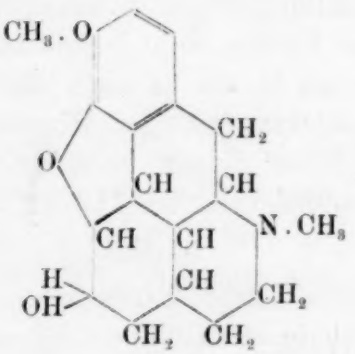
[1]) Z. f. angew. Chem. **26** I, 526 (1913).
[2]) Ber. **47**, 2314 (1914).
[3]) Ber. **49**, 1287 (1916).

Um diese Annahme zu prüfen, ist das Dihydrokodein welches nach der Vorschrift von Oldenberg[1]) aus Kodein durch Schütteln mit Palladium und Wasserstoff dargestellt wurde, einer weiteren Untersuchung unterworfen worden.

Leitet man das Dihydrokodein von der Knorrschen Kodeinformel (II) ab, so kommt für dasselbe nur eine Formel, nämlich (VI), in Betracht. Legt man dagegen für Kodein die Freundsche Formel (IV) zugrunde, so ließe sich die Wasserstoffaufnahme nur erklären, wenn man Aufsprengung einer einfachen Kohlenstoffbindung annimmt, welche zwischen dem zentralen Kohlenstoff C_{15} und C_8 oder C_5 erfolgen könnte, so daß für Dihydrokodein außer Formel VI auch noch Formel VII in Betracht käme.



VI



VII

Versuche, durch Abbau des Dihydrokodeins mittels Oxydation eine Entscheidung darüber herbeizuführen, welche von den beiden Formeln der Base zuzuteilen ist, führten zu keinem Ergebnis. Das Dihydrokodein ist gegen Oxydationsmittel viel widerstandsfähiger als das Kodein. Während dieses durch Chromsäure in Kodeinon oder Oxykodein[2]) übergeführt werden kann, blieb das Dihydrokodein selbst beim Kochen damit unverändert.

Mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung behandelt, lieferte das Dihydrokodein eine Mononitroverbindung von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{22}NO_3NO_2 \text{ (Schmp. 221°)},$$

wobei aller Wahrscheinlichkeit nach die Nitrogruppe im Benzolkern für das H-Atom an C_1 eintritt. Für diese Ver-

[1]) D.R.P. Nr. 260233. Kl. 12p.

[2]) Ber. 36, 3067 (1903).

bindung kommen zwei Formeln in Betracht, je nachdem das Dihydrokodein Formel VI oder Formel VII besitzt.

Bei dem Abbau des Dihydrokodeins nach der Hofmannschen Methode, durch erschöpfende Methylierung, wurde zunächst das Jodmethylat, Krystalle vom Schmp. 257° und der Zusammensetzung

$$C_{19}H_{26}NO_3J = (C_{17}H_{20}O_3{-}N{-}CH_3).CH_3J$$

erhalten.

Durch Behandeln mit Alkali ging die Substanz in eine neue tertiäre Base über, welche aus einem klaren viskosen Öl bestand. Für diese als

Des-N-methyldihydrokodein, $(C_{17}H_{19}O_3){-}N{=}(CH_3)_2$,

bezeichnete Base kommen vier Formeln in Betracht; da von jeder Formel Dihydrokodein (VI oder VII) sich zwei Isomere ableiten lassen, je nach der Richtung, in welcher die Öffnung des stickstoffhaltigen Ringsystems erfolgt.

Diese Base vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem krystallisierten bei 173—176° schmelzenden Jodmethylat,

$$(C_{17}H_{19}O_3){-}N{-}(CH_3)_3J = C_{20}H_{28}NO_3J,$$

welches leicht Trimethylamin abspaltet. Der dabei zu erwartende stickstoffreie Körper

$$C_{17}H_{18}O_3$$

scheint jedoch sehr zersetzlich zu sein; seine Isolierung in reinem Zustand ist nicht geglückt.

Die des-Base nimmt bei der Reduktion nach Paal ein Molekül Wasserstoff auf. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, daß hierbei die Kohlenstoffdoppelbindung, welche bei dem Aufspringen des stickstoffhaltigen Ringes entsteht, zu einer einfachen gelöst wird. Das so entstehende

Dihydro-des-N-methyldihydrokodein,
$(C_{17}H_{21}O_3).N{:}(CH_3)_2$,

für welches wiederum analog dem Des-N-methyldihydrokodein vier Formeln in Betracht zu ziehen sind, ist eine helle syrupöse Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Mit Jodmethyl vereinigt sie sich zu einem krystallinischen, bei 221—224° schmelzenden Jodmethylat

$$(C_{17}H_{21}O_3){-}N{-}(CH_3)_3J + H_2O.$$

welches leicht Trimethylamin abspaltet. Auch hier gelang es nicht, das zugehörige stickstoffreie Produkt in analysierbarem Zustand zu isolieren.

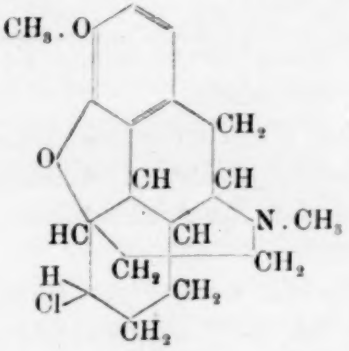
In der Hoffnung, daß es gelingen würde, zu beständigen Abbauprodukten zu gelangen, wenn man die im Dihydrokodein vorhandene Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, wurde zunächst, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dihydrokodein, das bei 172—174° schmelzende

Chlorodihydrokodid

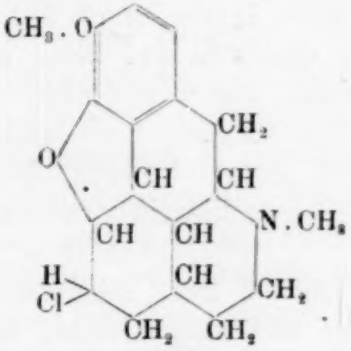
von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{22}NO_2Cl = (C_{17}H_{19}O_2Cl)-N-CH_3$$

dargestellt, für welches die beiden Formeln VIII bzw. IX denkbar sind.



VIII



IX

Bevor wir die Versuche beschreiben, welche zum Ersatz des Chloratoms im Chlorodihydrokodid gegen Wasserstoff unternommen wurden, sei das Verhalten der Verbindung bei der Oxydation und beim Hofmannschen Abbau erwähnt.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chlorodihydrokodid in essigsaurer Lösung gelang es, eine krystallisierte Substanz vom Schmp. 214° und der Zusammensetzung

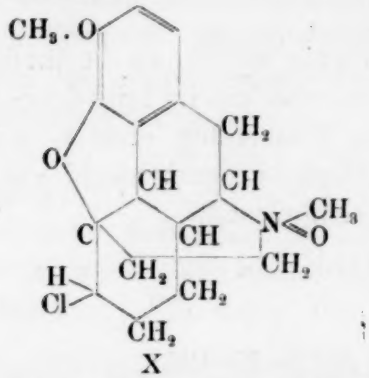
$$C_{18}H_{21}NO_3Cl + 3H_2O$$

zu isolieren, welche sich vom Ausgangsmaterial durch einen Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich um das

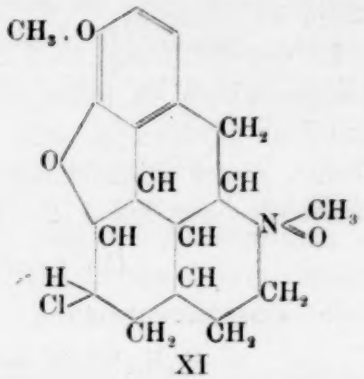
Aminoxyd des Chlorodihydrokodids

handelt, da es durch Behandlung mit schwefliger Säure in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird. Für das Aminoxyd

kommt also eine der beiden folgenden Formeln X oder XI in Betracht:



X



XI

Wurde das Chlorodihydrokodid, in Eisessig gelöst, in der Wärme mit Salpetersäure in Reaktion gebracht, so ging es in eine gelbe krystallisierte Substanz vom Schmp. 223—224° über, deren Analysen auf keine einigermaßen verständliche Formel stimmen. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Als tertiäre Base addiert das Chlorodihydrokodid Jodmethyl unter Bildung des Chlorodihydrokodidjodmethylats, einer krystallinischen Substanz von der Zusammensetzung

$$C_{19}H_{25}NO_2ClJ = (C_{17}H_{19}O_2Cl)-N-(CH_3)_2J.$$

Die bei 244° schmelzenden Nadeln wurden mit Kalilauge erhitzt und gingen dabei in eine bei 103° schmelzende Base von der Zusammensetzung

$$C_{19}H_{24}NO_2Cl = (C_{17}H_{18}O_2Cl)-N-(CH_3)_2$$

über, die als

Des-N-methylchlorodihydrokodid

bezeichnet worden ist, und für welches man wieder wie beim Des-N-methyldihydrokodein die Auswahl zwischen vier Formeln hätte.

Dieses Des-N-methylchlorodihydrokodid addiert beim Erwärmen leicht Jodmethyl, unter Bildung eines in feinen Nadeln krystallisierenden, bei 272° schmelzenden Jodmethylats von der Zusammensetzung

$$C_{20}H_{27}NO_2ClJ = (C_{17}H_{18}O_2Cl)-N-(CH_3)_2J,$$

für welches wiederum vier Formeln in Betracht kommen, welche den für die des-Base möglichen entsprechen. — Beim Erhitzen mit Alkali spaltet dasselbe reichliche Mengen Trimethylamin ab; der zu erwartende stickstoffreie Körper erwies sich als sehr zersetzlich und konnte nicht gefaßt werden.

Beim Schütteln des bei 103° schmelzenden des-N-methylchlorodihydrokodids mit koll. Palladium und Wasserstoff wurde ein Mol. Wasserstoff aufgenommen, unter Bildung einer dihydrierten des-Base, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte, und daher nicht analysiert wurde. Es kommt ihr jedenfalls die Zusammensetzung

$$C_{19}H_{26}NO_2Cl = (C_{17}H_{20}O_2Cl)—N—(CH_3)_2$$

zu, denn sie lieferte ein krystallisiertes Jodmethylat vom Zersetzungspunkt 290—291°, das die Zusammensetzung

$$C_{20}H_{29}NO_2ClJ = (C_{17}H_{20}O_2Cl)—N—(CH_3)_3J$$

hatte, und als

Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokodidjodmethylat

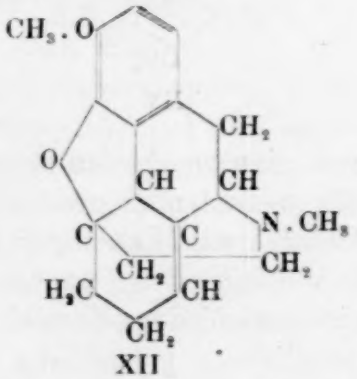
zu bezeichnen ist. Das Jodmethylat spaltet leicht Trimethylamin ab. Das zu erwartende stickstoffreie Produkt konnte nicht in analysierbarem Zustand gewonnen werden.

Da die vorstehend beschriebenen Versuche keinerlei Entscheidung gebracht hatten, ob die Knorrsche Kodeinformel II oder die abgeänderte Formel V dem Alkaloid zukommt, so wandten wir uns dem Studium des Desoxykodeins und verwandter Basen zu.

Als „Desoxykodein" haben Knorr und Wäntig[1]) eine Base bezeichnet, die sie aus α- und β-Chlorkodid durch Behandeln mit Zink und Alkohol erhalten haben; man sollte eigentlich mit diesem Namen die Base belegen, welche aus Kodein durch bloßen Ersatz der Alkoholhydroxylgruppe durch Wasserstoff entsteht,

$$C_{18}H_{20}(OH)NO_2 \longrightarrow C_{18}H_{21}NO_2$$

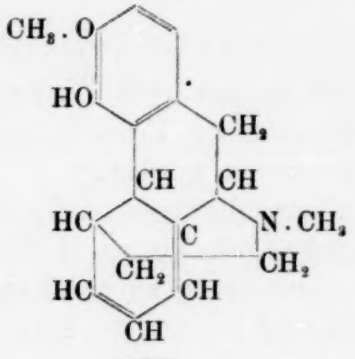
und die, von der Knorrschen Kodeinformel (II) abgeleitet, folgende Konstitution besitzen müßte:



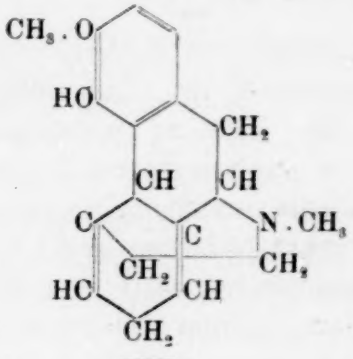
XII

[1]) Ber. 40, 377 (1907).

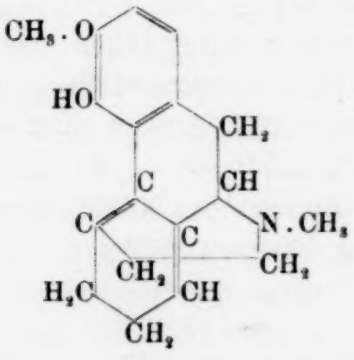
Das Knorr-Wäntigsche Desoxykodein ist aber eine Base von Phenolcharakter, welche durch Aufspaltung der Sauerstoffbrücke entstanden ist. Nimmt man an, daß dies durch Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff erfolgt ist, so muß das Chloratom bei der Reaktion als Chlorwasserstoff, unter Bildung einer zweiten aliphatischen Doppelbindung, ausgetreten sein, entsprechend Formel XIII bzw. XIV. Wenn sich die Reaktion anders vollzieht, nämlich unter Substitution des Chloratoms gegen Wasserstoff, hydrolytischer Aufspaltung der Sauerstoffbrücke und darauffolgender Abspaltung von 1 Mol. Wasser, so käme für das Desoxykodein noch die dritte Formel XV in Betracht.



XIII



XIV



XV

Denkt man sich eine von beiden Doppelbindungen — das Desoxykodein müßte ja zwei aliphatische Doppelbindungen besitzen — durch Addition von Wasserstoff gelöst, so lassen sich, je nach Lage der verbleibenden Doppelbindung, für die entstehende Dihydrobase verschiedene Formeln herleiten. Es ist uns gelungen, eine krystallisierte, phenolische Dihydrobase von der Zusammensetzung $C_{18}H_{23}NO_2$ und dem Schmp. 117—118° auf-

zufinden, die wir als krystallisiertes Dihydrodesoxykodein bezeichnen. Dieselbe Zusammensetzung und den Namen Desoxydihydrokodein haben Knorr und Wäntig[1]) einer Base vom Schmp. 132° erteilt. Diese Base, welche jene Forscher aus α- und β-Chlorokodid direkt, wie auch indirekt aus Desoxykodein durch Reduktion mit Natrium und Alkohol herstellten, ist aber nach unseren Untersuchungen Tetrahydrodesoxykodein; die Werte für $C_{18}H_{23}NO_2$ und $C_{18}H_{25}NO_2$ liegen so nahe beinander, daß die Elementaranalyse keine Entscheidung bringen kann. Die neuen, von uns aufgefundenen Methoden zur Darstellung der Knorr-Wäntigschen Base vom Schmp. 132° lassen aber keinen Zweifel daran, daß das Desoxykodein, wenn man es, wie jene Forscher, mit Natrium und Alkohol behandelt, zwei Mol. Wasserstoff aufnimmt.

Welche von obigen drei Formeln XIII, XIV, XV man auch dem Desoxykodein zuschreiben mag, so führen sie doch alle zu einem und demselben tertiärbasischen Tetrahydroderivat; das Auftreten einer strukturisomeren oder stereoisomeren Base ist, wenn Kodein die Knorrsche Formel II besitzt, nicht zu erwarten. Wohl aber könnten zwei Strukturisomere auftreten, wenn dem Kodein Formel V zukommt. In der Tat ist es uns gelungen, aus dem Desoxykodein bei der Reduktion mit Palladiumwasserstoff eine zweite Base $C_{18}H_{25}NO_2$ vom Schmp. 147—148° zu erhalten; die Bildung der beiden isomeren Basen erklärt sich durch die Annahme, daß im Kodein Formel V einmal die Bindung des zentralen Kohlenstoffatoms mit C_5, das andere Mal mit C_8 durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff gelöst wird. Die Tafel I erläutert den Gang der Herstellung der beiden Tetrahydrobasen und anderer Verbindungen auf Grund der Kodeinformel V. Dem α- und β-Chlorokodid käme dann Formel XVI zu; dem amorphen, alkaliunlöslichen Dihydrodesoxykodein, welches wir bei der Reduktion von α-Chlorokodid mit Palladiumwasserstoff erhalten haben, könnte Formel XVII zugeschrieben werden. Bei seiner Bildung würde außer dem Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff die Bindung zwischen dem Zentralkohlenstoffatom C_{15} und C_8 gelöst werden; bei weiterer elektrolytischer Reduktion dieser Base wird unter Aufnahme von 1 Mol. H_2 die

[1]) Ber. 40, 3860 (1907).

Sauerstoffbrücke gesprengt und es entsteht eines der beiden Tetrahydrodesoxykodeine von der Formel XXI, das sich identisch erwies mit dem von Knorr-Wäntig aus Chlorokodid erhaltenen Tetrahydroprodukt vom Schmp. 132°. Bei dieser Reaktion werden also 3 Mol. H_2 verbraucht, eines zur Substitution des Chloratoms, das zweite zur Lösung der Bindung zwischen C_{15} und C_8 und das dritte zur Sprengung der Sauerstoffbrücke. Ein anderer, neuer Weg führt vom Kodein (V) über Dihydrokodein (XVIII), wobei Aufspaltung zwischen C_{15} und C_8 eintritt, zum Chlorodihydrokodid (XIX). Mit Palladiumwasserstoff reagiert es nicht, durch elektrolytische Reduktion tritt Eliminierung des Chlors, hydrolytische Aufspaltung der Sauerstoffbrücke und Abspaltung von 1 Mol. Wasser ein, unterBildung einer phenolischen, tertiären, krystallisierten Base vom Schmp. 117—118°, welcher man Formel XX beilegen kann. Diese Base entsteht auch aus Chlorokodid (XVI) durch elektrolytische Reduktion. Auf einem dritten Weg bildet sich die Base XX, wenn man Desoxykodein (XXII) elektrolytisch reduziert. Die Dihydrodesoxybase (XX) nimmt, mit Palladiumwasserstoff behandelt, 1 Mol. H_2 auf, und geht in das Knorr-Wäntigsche Tetrahydroprodukt (XXI) über. Dieses soll als α-Tetrahydrodesoxykodein bezeichnet werden. Das isomere, neu aufgefundene β-Derivat (XXIII) entsteht aus dem Desoxykodein (XXII) mittels Palladiumwasserstoff unter Aufnahme von 2 Mol. H_2.

In diesen Formeln ist angenommen, daß beim Übergang von Kodein V in Dihydrokodein XVIII die Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoff und C_8, beim Übergang von dem Desoxykodein XXII in β-Tetrahydrodesoxykodein XXIII die Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoff und C_5 gelöst wird. Es könnte aber auch umgekehrt sein; die Konstitution der beiden tetrahydrierten Basen ist noch nicht so weit aufgeklärt, daß man sicher sagen könnte, welche von den beiden Formeln XXI und XXIII der α-Base (Schmp. 132°) und der der β-Base (Schmp. 146°) zukommt.

Die β-Tetrahydrobase haben wir einem eingehenden Studium unterworfen. Sie liefert ein aus Alkohol gut krystallisierendes Chlorhydrat

$$C_{18}H_{25}NO_2HCl$$

vom Schmp. 262°.

Das Jodhydrat, aus Wasser krystallisiert, hat die Zusammmensetzung

$$C_{18}H_{25}NO_2HJ$$

und schmilzt bei 240—241°.

Der tertiäre Charakter der Base erhält eine Bestätigung aus der Bildung eines Jodmethylates,

$$C_{19}H_{28}NO_2J = C_{18}H_{25}NO_2.CH_3J = (C_{17}H_{22}O_2)N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\J\end{matrix},$$

welches Krystalle vom Schmp. 263° bildet. Der Nachweis einer Phenolhydroxylgruppe erfolgte durch Alkylierung mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali und führte zu einem

Methoxytetrahydro-des-oxykodeinjodmethylat,

$$C_{20}H_{30}NO_2J = C_{18}H_{24}(OCH_3)NOCH_3J = [C_{17}H_{21}(OCH_3)O]N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\J\end{matrix}$$

vom Schmp. 255—256°. Dieses Jodmethylat ließ sich in eine ölige Des-Base verwandeln, welche nicht analysiert wurde, der aber die Zusammensetzung

$$C_{20}H_{29}NO_2 = [C_{17}H_{20}(OCH_3)O]N(CH_3)_2$$

zukommen muß, da das krystallisierte Jodhydrat der Base die Zusammensetzung

$$C_{20}H_{30}NO_2J = [C_{17}H_{20}(OCH_3)O]N(CH_3)_2HJ$$

besitzt. Das Jodmethylat der Des-Base bildet einen gut krystallisierten Körper vom Schmp. 188° und der Zusammensetzung

$$C_{21}H_{32}NO_2J = [C_{17}H_{20}(OCH_3)O]N(CH_3)_3J.$$

Es zerfiel beim Verkochen mit Alkali unter Abspaltung von Trimethylamin und Bildung eines öligen Produktes, welches vermutlich aus dem stickstoffreien Rest

$$C_{17}H_{19}(OCH_3)O$$

bestand, aber nicht weiter untersucht wurde.

Versuche, an das Tetrahydrodesoxykodein noch weiter Wasserstoff anzulagern, verliefen erfolglos. Sowohl bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure wie mit Natrium und Alkohol und auch bei elektrolytischer Reduktion nach Tafel wurde die Base stets quantitativ unverändert zurückerhalten. Sie wurde

noch weiter charakterisiert durch Darstellung eines krystallisierten Bromderivates von der Zusammensetzung

$C_{18}H_{24}NO_2Br$ (Schmp. 135°),

in welchem das Bromatom ein H-Atom des Kernes I substituiert zu haben scheint. Durch elektrolytische Reduktion ließ sich das Bromatom durch Wasserstoff ersetzen, wobei die Tetrahydrobase zurückgewonnen wurde.

Experimenteller Teil.

Dihydrokodein.

Oldenberg[1]) stellt das Dihydrokodein durch Schütteln einer Kodeinlösung mit kolloidalem Palladium im Wasserstoffstrom her und gibt für das mehrmals aus Wasser oder verd. Alkohol umkrystallisierte Produkt den Schmp. 62—63° an. Uns gelang es nach derselben Methode, die einige Abänderungen erfuhr, ein Produkt zu fassen, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 86—88° schmolz. Um bestehende Zweifel über die Identität des von Oldenberg dargestellten Dihydrokodeins mit diesem Körper zu beseitigen, wurde das käufliche „Parakodin", das saure weinsaure Salz des Dihydrokodeins, mit Alkali versetzt, das entstandene halbfeste Produkt in warmem Methylalkohol gelöst, worauf beim Abkühlen gut ausgebildete Krystalle entstanden. Dieses Dihydrokodein zeigte denselben Schmp. 86—88° und war somit mit dem von uns dargestellten identisch.

100 g Kodein wurden in 500 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig gelöst, hierzu 25 ccm einer kolloidalen Palladiumlösung (1 ccm enthielt 0,0025 g Pd) gegeben und so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis keiner mehr aufgenommen wurde. Die Lösung wurde von dem völlig ausgeflockten Palladium abfiltriert und mit Kalilauge (1 : 1) übersättigt, worauf sich ein Öl abschied, das sofort zu krystallisieren begann. Nachdem alles erstarrt war, wurde abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 95 g; das Produkt war für

---

[1]) D.R.P. Nr. 260233. Kl. 12p.

die weiteren Versuche rein genug. Eine aus Methylalkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 86—88°.

Versuch zur Oxydation von Dihydrokodein.

Entsprechend der Vorschrift von Knorr[1]) zur Darstellung von Oxykodein wurden 3 g Dihydrokodein, gelöst in einem Gemisch von 30 ccm Wasser und 17 g konzentrierter Schwefelsäure, mit 0,9 g Chromsäure, die in 2 ccm Wasser gelöst wurden, bei einer Temperatur von 5—10° behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Soda neutralisiert, abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Vertreiben des Chloroforms wurde eine ölige Base erhalten, die sich durch das Jodmethylat als unverändertes Dihydrokodein erwies. Eine zweite Oxydation, unter denselben Bedingungen bei 40—50° ausgeführt, ergab wiederum Ausgangsmaterial und eine dritte bei Siedehitze ausgeführte Oxydation führte zu demselben negativen Erfolg.

Nitrodihydrokodein.

5 g Dihydrokodein wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und hierzu unter Kühlung im Kältegemisch 3 ccm konzentrierte Salpetersäure langsam zugetropft. Das Gemisch wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Die sich hierbei ausscheidende gelbe Substanz wurde abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert, und die nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Substanz dem Filterrückstand beigefügt. Die Ausbeute betrug 3,9 g. Die Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und als gelbes Krystallmehl erhalten, das bei 221° schmolz und dessen Analyse auf ein Nitrodihydrokodein hinwies.

I. 0,1639 g gaben 0,3786 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.
II. 0,1586 g „ 0,3640 g „ „ 0,0957 g „
III. 0,1653 g „ 11,6 ccm N bei 15° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}NO_3NO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	62,40	63,00	62,59	— %
H	6,41	6,83	6,75	— „
N	8,09	—	—	8,02 „

[1]) Ber. **36**, 3067 (1903).

Dihydrokodeinjodmethylat.

6 g Dihydrokodein wurden mit 15 g Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt, wobei zuerst Lösung eintrat, dann sich ein weißes Salz ausschied, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 257° schmolz. Ausbeute 5,5 g.

I. 0,1588 g gaben 0,2997 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.
II. 0,1591 g „ 0,3007 g „ „ 0,0860 g „
III. 0,4084 g „ 0,2157 g AGJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{26}NO_3J$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	51,45	51,47	51,55	—	%
H	5,69	6,05	6,05	—	„
J	28,64	—	—	28,55	„ .

Des-N-methyldihydrokodein.

Das Dihydrokodeinjodmethylat wurde mit verdünnter Kalilauge so lange erhitzt, bis die Krystalle geschmolzen und sich ein Öl abgeschieden hatte. Dieses wurde abdekantiert, mit Wasser ausgewaschen und in Äther aufgenommen; die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und vom Äther befreit. Das zurückbleibende Öl zeigte auch nach längerem Stehen und Anreiben keine Neigung zur Krystallisation.

des-N-methyldihydrokodeinjodmethylat.

Die dickflüssige des-Base wurde mit Jodmethyl digeriert, worauf ein Jodmethylat entstand, das aus Alkohol in schönen weißen Blättchen auskrystallisierte, die bei 170° anfingen weich zu werden und bei 173—176° unter Zersetzung schmolzen. Das Jodmethylat krystallisierte mit $^1/_3$ Mol. Krystallwasser.

Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert:

I. 0,2640 g gaben 0,5017 g CO_2 und 0,1520 g H_2O.
II. 0,2262 g „ 0,4361 g „ „ 0,1324 g „
III. 0,3815 g „ 0,7325 g „ „ 0,2210 g „
IV. 0,2611 g „ 0,1294 g AgJ
V. 0,2369 g „ 0,1186 g „
VI. 0,3342 g verloren 0,0042 g Wasser bei 100° (Vakuum).

	Berechnet für $C_{19}H_{25}NO_3CH_3J + {}^1/_3H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	51,81	51,83	52,58	52,39	—	—	—	%
H	6,23	6,44	6,55	6,48	—	—	—	„
J	27,41	—	—	—	26,79	27,06	—	„
H_2O	1,29	—	—	—	—	—	1,26	„ .

Die Substanz wurde bei 100° im Vakuum getrocknet und analysiert:

0,2017 g gaben 0,3857 g CO_2 und 0,1164 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{25}NO_3CH_3J$:		Gefunden:
C	52,49	52,16 %
H	6,17	6,46 „

Die des-Base gibt ein schön krystallisiertes Perchlorat vom Schmp. 201—202°.

Das Jodmethylat der des-Base wurde ebenso wie der durch Silberoxyd entjodete Körper sowohl mit Kalilauge, als auch mit Natriumamalgam in verdünnt-alkoholischer Lösung behandelt. Es entwichen dabei stark nach Trimethylamin riechende Dämpfe, jedoch war zum Schluß der im Kolben verbleibende Rückstand stets zersetzt.

Dihydro-des-N-methyldihydrokodein.

7 g der zähflüssigen des-Base des Dihydrokodeins wurden in Alkohol gelöst und soviel Wasser zugegeben, daß keine Trübung eintrat. Hierzu wurden 3 ccm Eisessig und 10 ccm Palladiumlösung zugegeben. Es wurden etwa 600 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde vom Palladium abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt und mit Kalilauge übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde vom Äther befreit. Die entstandene hellgelbe syrupöse Masse zeigte nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation und lieferte keine krystallisierten Salze.

Dihydro-des-N-methyldihydrokodeinjodmethylat.

Wurde die zähflüssige hydrierte des-Base mit Jodmethyl digeriert, so bildete sie ein Jodmethylat, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 219—220° schmolz. Aus Eisessig entstand ein gelbliches Pulver vom Schmp. 219—221°. Aus Wasser krystallisierte das Jodmethylat nach dem Kochen mit etwas Tierkohle in schönen farblosen Säulen, die bei 221—224° schmolzen. Diese Substanz, die ein Mol. Krystallwasser enthielt, wurde analysiert.

Die Substanz wurde lufttrocken gewogen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

I. 0,4979 g verloren 0,0185 g Wasser.
II. 0,5170 g „ 0,0190 g Wasser.
III. 0,3754 g (lufttrocken) gaben 0,6971 g CO_2 und 0,2270 g H_2O.
IV. 0,2474 g „ „ 0,4617 g CO_2 „ 0,1500 g H_2O.
V. 0,1819 g „ „ 0,0891 g AgJ.

Berechnet für $C_{19}H_{27}NO_3CH_3J + 1$ Mol. H_2O:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
H_2O	3,77	3,72	3,68	—	—	—	%
C	50,29	—	—	50,65	50,89	—	„
H	6,67	—	—	6,77	6,81	—	„
J	26,61	—	—	—	—	26,48	„

Wurde das Jodmethylat mit starker Kalilauge oder mit Natriumäthylat gekocht, so wurden reichliche Mengen Trimethylamin abgespaltet, jedoch scheiterten alle Versuche, den stickstoffreien Körper zu fassen.

Chlorodihydrokodid.

Nach mancherlei Versuchen, wobei die Ausbeuten viel zu wünschen übrig ließen, haben wir zur Darstellung des Chlorodihydrokodids folgende Vorschrift für geeignet gefunden.

10 g bei 70° getrocknetes Dihydrokodein wurden in 30 ccm trockenes Chloroform in kleinen Portionen unter Kühlung zur Emulsion von 10 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Chloroform hinzugefügt. Im Verlauf der Reaktion ging das Phosphorpentachlorid in Lösung. Das Gemisch wurde daraufhin 1—2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen in viel Äther eingegossen. Das entstandene Chlorhydrat, eine syrupöse Masse, wurde von der überstehenden Flüssigkeit abdekantiert, mit Sodalösung versetzt und aufgekocht. Hierbei schieden sich weiße Krystallklumpen aus, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Äthers das wachsartige Produkt zwecks Reinigung in wenig Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Auch hier schieden sich Krystallklumpen aus, die mit den erst erhaltenen vereinigt wurden.

Die abdekantierte ätherische Lösung, enthaltend Phosphoroxychlorid, Chloroform und gelöstes Chlorhydrat, wurde mit

Soda geschüttelt, wobei heftige Kohlensäureentwicklung eintrat. Es wurde soviel konzentrierte Sodalösung zugegeben, bis die Lösung alkalisch reagierte, hierauf mit Natronlauge übersättigt, durchgeschüttelt und die ätherisch-chloroformische Schicht von der wäßrigen getrennt und getrocknet. Das nach Verdampfen des Äthers und Chloroforms hinterbleibende ölige Produkt wurde beim Anreiben fest. Zur Reinigung von öligen Beimengungen wurde es auf Ton gepreßt und den erhaltenen Krystallklumpen beigefügt. Die Rohausbeute betrug 7 g. Das Material wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich schöne tafelförmige Krystalle vom Schmp. 172—174° ausschieden.

Bei einem zweiten Ansatz wurden aus 20 g Dihydrokodein 18,5 g nicht umkrystallisiertes Chlorodihydrokodid gewonnen.

Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert:

I. 0,1824 g gaben 0,4585 g CO_2 und 0,1186 g H_2O.
II. 0,2404 g „ 0,6005 g „ „ 0,1498 g „
III. 0,1879 g „ 0,4711 g „ „ 0,1182 g „
IV. 0,1424 g „ 0,3566 g „ „ 0,0888 g „
V. 0,1607 g „ 0,4010 g „ „ 0,1025 g „
VI. 0,1631 g „ 0,4099 g „ „ 0,1033 g „
VII. 0,1816 g „ 0,0799 g AgCl.
VIII. 0,1547 g „ 5,5 ccm N bei 24,5° C und 671 mm.
IX. 0,2291 g verbrauchten 3,65 ccm $^1/_5$ n-Säure (nach Kjeldahl).

Berechnet für $C_{18}H_{22}NO_2Cl$:

C	67,57 %
H	6,94 „
Cl	11,09 „
N	4,38 „

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
68,56	68,13	68,37	68,29	68,05	68,54	—	—	—	%
7,27	6,97	7,04	7,01	7,14	7,09	—	—	—	„
—	—	—	—	—	—	10,88	—	—	„
—	—	—	—	—	—	—	4,01	4,46	„

Chlorodihydrokodidaminoxyd.

2 g Chlorodihydrokodid wurden in wenig Eisessig gelöst und hierzu ein Überschuß von Perhydrol gegeben. Dieses Gemisch wurde so lange gekocht, bis es stark eingeengt war und von selbst anfing zu reagieren. Hierbei mußte verhütet werden, das Reaktionsgemisch zu überhitzen, da es leicht ex-

plosionartig verpuffte. Auf Zugeben von Ammoniak fiel ein gelblich-brauner Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, weiße blättrige Krystalle ergab, die bei 214° unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute ergab 1 g krystallisierte Substanz. Die Analyse wies auf ein Aminoxyd hin, das mit 3 Mol. Wasser krystallisierte.

Die vakuumtrocken gewogene Substanz wurde bei 100° über Phosphorpentoxyd zu Konstanz getrocknet.

I. 0,1997 g verloren 0,0269 g Wasser.
II. 0,1535 g (vakuumtrocken) gaben 0,3101 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.
III. 0,1561 g „ „ 0,3155 g CO_2 „ 0,1016 g H_2O
IV. 0,1794 g „ „ 0,62 ccm N bei 16° und 740 mm.
V. 0,1391 g verbrauchten 3,55 cmm $^1/_{10}$ n-Ag NO_3.

	Berechnet:	Gefunden:				
$C_{18}H_{22}NO_3Cl + 3H_2O$:		I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	13,97	13,47	—	—	—	— %
C	55,43	—	55,10	55,13	—	— „
H	7,24	—	7,27	7,28	—	— „
N	3,60	—	—	—	3,98	— „
Cl	9,10	—	—	—	—	9,05 „

Um das Vorliegen eines Aminoxyds nachzuweisen, wurde die Substanz in Chloroform gelöst, schweflige Säure eingeleitet, das entstehende gelbe Öl mit Wasser aufgekocht und alkalisch gemacht. Die hierbei ausfallende Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte sich durch den Schmp. 172—176° als identisch mit Chlorodihydrokodid.

Behandlung von Chlorodihydrokodid mit Salpetersäure.

5 g Chlorodihydrokodid wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und zur Siedehitze erwärmt. In diese heiße Lösung wurden 5 ccm konzentrierte Salpetersäure schnell zugetropft, umgeschüttelt und rasch abgekühlt. Daraufhin wurde verdünnt und mit Ammoniak versetzt. Der entstandene braune Niederschlag wurde abfiltriert, auf Ton gepreßt (Ausbeute 4,6 g) und aus viel Alkohol, da sehr schwer löslich, umkrystallisiert, wobei sich ein hellgelbes Krystallmehl vom Schmp. 223—224° ausschied. Dieses war in Wasser unlöslich. Die Analysen gaben Werte, die auf eine Verbindung von der empirischen

Formel $C_{21}H_{24}N_2O_5Cl$ am besten stimmten, die Konstitution jedoch konnte nicht festgestellt werden.

I. 0,1347 g (vakuumtrocken) gaben 0,2966 g CO_2 und 0,0751 g H_2O.
II. 0,1225 g „ „ 0,2679 g „ „ 0,0684 g „
III. 0,1472 g „ „ 0,3231 g „ „ 0,0883 g „
IV. 0,2152 g „ „ 0,4766 g „ „ 0,1178 g „
V. 0,1635 g „ „ 0,3600 g „ „ 0,0851 g „
VI. 0,2235 g gaben 15,9 ccm N bei 24° und 757 mm.
VII. 0,3275 g „ 23,8 ccm N bei 23° und 760 mm.
VIII. 0,2060 g verbrauchten 5,85 ccm $^1/_5$-n-Säure (nach Kjeldahl).
IX. 0,3146 g gaben 0,1060 g AgCl.
X. 0,3658 g „ 0,1264 g „
XI. 0,1794 g „ 0,0609 g „

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O_5Cl$:

C	60,04 %
H	5,764 „
N	6,67 „
Cl	8,45 „

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
60,06	59,64	59,86	60,40	60,05	—	—	—	—	—	—	%
6,24	6,24	6,33	6,13	5,82	—	—	—	—	—	—	„
—	—	—	—	—	8,14	8,38	7,96	—	—	—	„
—	—	—	—	—	—	—	—	8,34	8,55	8,40	„

Chlorodihydrokodidjodmethylat.

Mit Jodmethyl digeriert gibt das Chlorodihydrokodid ein Jodmethylat, das aus Alkohol oder Wasser in kleinen weißen, verfilzten Nadeln auskrystallisiert, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen.

Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert:

I. 0,1853 g gaben 0,3341 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.
II. 0,1548 g „ 0,2795 g CO_2 „ 0,0770 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{22}NO_2Cl.CH_3J$ (461,59):		Gefunden: I.	II.
C	49,39	49,17	49,24 %
H	5,46	5,87	5,56 „

Des-N-methylchlorodihydrodid.

Das Chlorodihydrokodidjodmethylat wurde in Wasser gelöst, hierzu einige Tropfen Kalilauge gegeben und aufgekocht. Nach einiger Zeit schied sich ein Öl aus, welches beim Erkalten fest wurde. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat

mit Äther und Chloroform ausgeschüttelt. Nach Vertreiben der Lösungsmittel hinterblieb ein öliger Rückstand, der auf Anreiben fest wurde. Dieser sowie der Filterrückstand wurden vereinigt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die weichen körnigen Krystalle schmolzen bei 103° unter vorherigem Erweichen. Sie wurden vakuumtrocken analysiert:

I. 0,1398 g gaben 0,3483 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.
II. 0,1635 g „ 0,4064 g CO_2 „ 0,1080 g H_2O.
III. 0,1702 g „ 0,4235 g CO_2 „ 0,1103 g H_2O.
IV. 0,1293 g „ 0,0561 g AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}NO_2Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	68,33	67,94	67,79	67,86	— %
H	7,25	7,39	7,39	7,25	— „
Cl	10,63	—	—	—	10,73 „ .

Des-N-methylchlorodihydrokodidjodmethylat.

Wurde die des-Base des Chlorodihydrokodids mit Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt, so entstand das Jodmethylat als harter Krystallbrei. Aus Alkohol umgelöst, entstanden feine weiße Nadeln, die bei 272° schmolzen.

I. 0,1390 g gaben 0,2561 g CO_2 und 0,0713 g H_2O.
II. 0,1237 g „ 0,2273 g CO_2 „ 0,0638 g H_2O.
III. 0,0714 g „ 0,0561 g AgCl + AgJ.

	Berechnet für $C_{20}H_{27}NO_2ClJ$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	50,46	50,25	50,12	— %
H	5,72	5,74	5,77	— „
AgCl + AgJ	79,51	—	—	78,57 „ .

Auch hier erwies sich das stickstoffreie Produkt nach Verjagen des Trimethylamins mit starker Kalilauge oder Natriumäthylat als sehr zersetzlich und konnte daher nicht isoliert werden.

Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokodid.

Die des-Base des Chlorodihydrokodids wurde in Wasser suspendiert, mit Essigsäure in Lösung gebracht und bei Gegenwart von kolloidalem Palladium mit Wasserstoff geschüttelt, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfand. Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt und ausgeäthert. Nach Ver-

treiben des Äthers hinterblieb ein helles Öl, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokodid-jodmethylat.

Wurde die ölige hydrierte des-Base mit Jodmethyl behandelt, so entstand das Jodmethylat, das in Wasser unlöslich, in Alkohol leichter löslich war; aus letzterem krystallisierte es in feinen farblosen Nadeln aus, die den Zersetzungspunkt 290—291° zeigten.

I. 0,1626 g gaben 0,3031 g CO_2 und 0,0907 g H_2O.
II. 0,1589 g „ 0,2865 g CO_2 „ 0,0867 g H_2O.
III. 0,1811 g „ 0,1417 g AgCl + AgJ.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}NO_2ClJ$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	50,25	50,84	50,89	— %
H	6,12	6,24	6,11	— „
AgCl + AgJ	79,17	—	—	78,25 „

Beim Kochen mit Alkali entwichen Trimethylamindämpfe unter gleichzeitiger Zersetzung der stickstoffreien Substanz.

Reduktion von α-Chlorokodid mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff zum α-Dihydrodesoxykodein (Formel XVII).

5 g α-Chlorokodid (Darstellung vgl. S. 23) wurden in wenig Essigsäure gelöst, daraufhin mit 5 ccm kolloidaler Palladiumlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 721 ccm = 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. (Für 2 H-Mol. berechnet 706,8 ccm.) Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde mit Ammoniak übersättigt, worauf eine ölige Base ausfiel, die nach einiger Zeit fest wurde. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Methylalkohol und den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkali. Alle Versuche, die Base krystallinisch zu erhalten, gingen fehl, ebenso wie es mißlang, ein krystallinisches Salz darzustellen. Sie lieferte ein öliges Jodhydrat, Jodmethylat, Perchlorat, ein festes aber flockiges Pikrat, ebenso wie feste aber amorphe Gold- und Platindoppelsalze.

Die durch mehrfaches Lösen in Essigsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak gereinigte Substanz wurde zunächst vakuumtrocken gewogen und bei 100° getrocknet.

I. 0,1259 g verloren 0,0039 g H_2O.
II. 0,1580 g „ 0,0046 g H_2O.
III. 0,1507 g, bei 78° (Alkohol) getrocknet, verloren 0,0045 g H_2O.
IV. 0,1571 g, vakuumtrocken, gaben 0,4159 g CO_2 u. 0,1189 g H_2O.
V. 0,1226 g, „ „ 0,3243 g CO_2 u. 0,0948 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_2 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O	3,06	3,09	2,91	2,99	—	— %
C	73,42	—	—	—	72,18	72,14 „
H	8,22	—	—	—	8,47	8,65 „.

VI. 0,1220 g, bei 100° bzw. 78° getrocknet, gaben 0,3360 g CO_2 und 0,0931 g H_2O.
VII. 0,1465 g, bei 100° bzw. 78° getrocknet, gaben 0,3995 g CO_2 und 0,1146 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_2$:	Gefunden: VI.	VII.
C	75,73	75,11	74,37 %
H	8,13	8,54	8,75 „.

Reduktion von Chlorodihydrokodid zum Dihydrodesoxykodein (Formel XX).

6 g Chlorodihydrokodid, gelöst in 250 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure, wurden 5 Stunden mit 6 Ampère und 12 Volt an einer präparierten Bleikathode von 10 cm Länge und 6 cm Höhe reduziert. Nach dem Filtrieren wurde mit Ammoniak übersättigt, worauf eine rosenrote, zuerst ölige, dann fest werdende Substanz ausfiel, die abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde ausgeäthert und die nach Vertreiben des Äthers verbleibende rote Masse mit dem Filterrückstand vereinigt. Ausbeute 5,5 g. Jetzt wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit heißem Wasser versetzt, wobei schwache Trübung eintrat. Beim Aufkochen verschwand dieselbe wieder, und es schossen sofort grobe krystallinische Tafeln aus der Lösung, die schwach braungefärbt waren und den Schmp. 117 bis 119° zeigten.

Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol,

Äther und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser, Ammoniak und Alkalien.

Beim Trocknen der Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd schmolzen die Krystalle unter Abgabe von Krystallwasser zu einer sirupösen durchsichtigen Masse, die beim Erkalten fest und schellackartig wurde.

I. 0,1029 g verloren 0,0032 g H_2O.
II. 0,1185 g, lufttrocken, gaben 0,3168 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.
III. 0,1736 g, „ „ 0,4631 g CO_2 „ 0,1247 g H_2O.
IV. 0,1580 g, „ „ 0,4227 g CO_2 „ 0,1170 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_2 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
H_2O	3,06	3,109	—	—	— %
C	73,42	—	72,92	72,76	72,97 „
H	8,22	—	8,46	8,04	8,28 „ .

Dihydrodesoxykodeinjodhydrat.

Wird die oben erhaltene Base in wenig verdünnter Essigsäure gelöst und hierzu einige Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Jodnatrium zugegeben und erwärmt, so entsteht zunächst ein Öl, das beim Abkühlen und Anreiben fest wird und aus Wasser in schönen hellbraunen Nadeln vom Schmp. 245° auskrystallisiert.

I. 0,3240 g gaben 0,6178 g CO_2 und 0,1736 g H_2O.
II. 0,1757 g „ 0,1015 g AgJ.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_2HJ$:	Gefunden: I.	II.
C	52,28	52,00	— %
H	5,86	6,00	— „
J	30,73	—	31,23 „ .

Dihydrodesoxykodein (Formel XX).

1. Herstellung aus α-Chlorokodid.

Das Chlorokodid wurde abweichend von den Angaben Vongerichtens[1]) folgendermaßen dargestellt: Zu 300 ccm Chloroform und 90 g Phosphorpentachlorid wurde unter guter Kühlung mit Eiswasser und unter starkem Turbinieren 80 g bei 110° getrocknetes Kodein in kleinen Portionen zugegeben. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung und Braunfärbung des

[1]) Ann. Chem. **210**, 107 (1881).

Chloroforms ging das gesamte Kodein in Lösung. Der Kolbeninhalt wurde alsdann 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, hierauf in viel Äther eingegossen, wobei sich das Chlorokodidchlorhydrat als gelblichweißes Öl abschied. Dieses wurde nun von der Ätherchloroformlösung abdekantiert und das Öl mit Sodalösung so lange auf dem Wasserbade stark erwärmt, bis die ursprünglich aufgetretene violette Färbung verschwunden war und das Chlorokodid sich in dicken Krystallklumpen abschied. Diese wurden zur Beseitigung von Schmieren mit kaltem Alkohol verrieben, dann abgesaugt, mehrfach mit Wasser auf der Nutsche gewaschen, auf Ton gepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 60—65 g.

5 g α-Chlorokodid wurden 4 Stunden in gleicher Weise wie das Chlorodihydrokodeid elektrolytisch reduziert und die Lösung nach dem Filtrieren mit Ammoniak übersättigt. Es fiel eine anfangs ölige, gefärbte Base aus, die allmählich fest wurde. Rohausbeute 4,5 g. Die feste Masse wurde in der Wärme in wenig Alkohol gelöst und in die heiße Lösung so viel Wasser gegeben, bis Krystallisation eintrat. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit vollkommen mit Krystallen durchsetzt. Die hellbraun gefärbten Blättchen schmolzen bei 117—119° unter vorhergehendem Erweichen. Sowohl Schmelzpunkt wie Analyse zeigten Idendität mit der durch Elektrolyse von Chlorodihydrokodid erhaltenen Base.

0,2739 g gaben 0,7341 g CO_2 und 0,1994 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_2 + {}^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
C	73,42	73,10 %
H	8,22	8,15 „

Die Base liefert ein Jodhydrat vom Schmp. 245° und ist somit identisch mit Dihydrodesoxykodeinjodhydrat.

2. Herstellung aus β-Chlorokodid.

2,5 g β-Chlorokodid wurden in gleicher Weise wie α-Chlorokodid durch Elektrolyse reduziert. Die durch Ammoniak gefällte Base zeigte aber nach zweimaligem Umkrystallisieren einen höheren Schmelzpunkt. Die hellbraun gefärbten Blättchen schmolzen bei 126—130° unscharf, bei vorhergehendem Sintern. Eine Mischprobe der aus α-Chlorokodid und β-Chloro-

kodid erhaltenen Basen schmolz bei 117—119°, dem Schmelzpunkt des aus α-Chlorokodid erhaltenen Dihydrodesoxykodeins.

Auch diese Base liefert ein Jodmethylat vom Schmp. 245°, und die Analyse zeigt die Werte für Dihydrodesoxykodein.

0,3288 g gaben 0,8820 g CO_2 und 0,2542 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_2 + {}^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
C	73,42	73,16 %
H	8,22	8,65 „

3. Herstellung aus Desoxykodein.

3 g reines Desoxykodein (vgl. folg. Seite) wurden in 25 ccm 20 prozent. Schwefelsäure gelöst und an einer präparierten Bleikathode von 90 qcm Oberfläche mit einer Stromstärke von 10 Amp 5 Stunden lang elektrolytisch reduziert. Nach Beendigung der Reduktion wurde die schwefelsaure Lösung filtriert, das klare Filtrat mit Ammoniak versetzt und die freie Base ausgefällt. Sie wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Da sie bei der Krystallisation aus Alkohol noch nicht vollständig rein erschien, wurde sie in wenig Ligroin in der Hitze gelöst. Beim Erkalten schieden sich kugelige Aggregate ab, die bei 100° sinterten und dann langsam durchschmolzen. Die Substanz wurde alsdann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte nunmehr den scharfen Schmp. 117—119°, der auch bei nochmaliger Krystallisation aus Alkohol nicht geändert wurde. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem vorher beschriebenen aus Chlorokodid durch elektrolytische Reduktion gewonnenen Dihydrodesoxykodein.

Die Identität wurde auch durch die Bildung eines Jodhydrats vom Schmp. 245° festgestellt, während das Chlorhydrat der Verbindung sich als ölig erwies. Eine Mischprobe der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Basen ergab keinerlei Schmelzpunktserniedrigung.

Das spezifische Drehungsvermögen der Base vom Schmp. 117—119° in alkoholischer Lösung beträgt:

1. +86,40°; 2. +88,71°.

1. $c = 0{,}8680$. $l = 2{,}2$ dm. $t = 18°$. $\alpha = +1{,}65°$.
2. $c = 0{,}8680$. $l = 1{,}0$ dm. $t = 18°$. $\alpha = +0{,}77°$.

Um den phenolischen Charakter des aus dem Desoxykodein hergestellten, bei 117—119° schmelzenden Dihydrodesoxykodeins zu beweisen, wurde eine kleine Probe mit Wasser aufgeschlemmt, dann mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt und mit einigen Tropfen Dimethylsulfat geschüttelt. Es entstand eine durch feine Öltropfen getrübte Lösung, die, mit Jodkaliumlösung versetzt, einen festen Niederschlag von Methinmethyljodid ergab, der aus verdünntem Alkohol unter dem Mikroskop lange, flache verfilzte Nadeln (Schmp. 245°) erkennen läßt. In Alkali sind dieselben unlöslich.

Die Elementaranalyse und die Methoxylbestimmung ergab das Vorhandensein zweier Methoxylgruppen und die Anwesenheit von 1 Mol. Krystallwasser.

I. 0,0880 g, lufttrocken, gaben 0,1678 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
II. 0,0426 g, „ „ 0,0416 g AgJ (nach Zeisel).

	Berechnet für $C_{19}H_{25}NO_2CH_3J + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	52,27	52,00	— %
H	6,58	6,38	— „
$2(OCH_3)$	13,51	—	13,52 „

Darstellung von β-Tetrahydrodesoxykodein (Formel XXIII).

Das erforderliche Desoxykodeinchlorhydrat wurde nach den Angaben von Knorr und Wäntig[1]) aus α-Chlorokodid in folgender Weise dargestellt:

60 g Chlorokodid wurden in einem 2 Liter fassenden Rundkolben mit 120 g Zinkstaub und 900 ccm über Kalk getrocknetem, absolutem Alkohol 6 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln der Masse am Rückflußkühler gekocht. Um ein besseres Durchmischen des am Boden haftenden Zinkstaubes zu erreichen, wurde ein lebhafter Strom von Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Zinkstaub abgesaugt und das alkoholische Filtrat eingedampft, wobei eine zähe, braun gefärbte Masse zurückblieb, die in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen wurde. Es erwies sich als zweckmäßig, zur Abscheidung der Base aus der salzsauren Lösung die Angaben von Knorr und Wäntig

[1]) Ber. 40, 377 (1907).

etwas zu modifizieren. Man überschichtet die salzsaure Lösung mit etwa 2 Liter Äther und gibt, unter Turbinieren der Flüssigkeit, überschüssiges Ammoniak der Lösung zu, wobei der entstehende Niederschlag von Desoxykodein sich in Äther restlos löst. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche wurde der Äther abdestilliert. Es verblieb ein gelblich gefärbtes Öl, das mit Hilfe von Alkohol und der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure in das von Knorr und Wäntig beschriebene Desoxykodeinchlorhydrat verwandelt wurde.

Die Rohausbeute an Chlorhydrat betrug ca. 50 g. Für die Weiterverarbeitung erwies sich das Salz als genügend rein.

10 g Desoxykodeinchlorhydrat wurden in einer etwa 500 ccm fassenden Schüttelente mit 100 ccm Wasser in Lösung gebracht. Dieser Lösung wurden 10 ccm einer vorher mit Wasserstoff gesättigten kolloidalen Palladiumlösung — bereitet nach den Angaben von Skita — (1 ccm = 0,0025 g Pd) versetzt. Die Ente stand in Verbindung mit einem zur Messung des Wasserstoffes dienenden graduierten Gasometer. Der Wasserstoff wurde aus einem Kippschen Apparat entnommen und zu seiner Reinigung erst durch Schwefelsäure, dann durch ein System von zwei Waschflaschen, die mit Permanganat beschickt waren, geleitet. Nachdem durch Verdrängung der Luft die Ente mit reinem Wasserstoff gefüllt war, wurde der an der Ente befindliche Hahn geschlossen und die Ente auf einer Schüttelmaschine lebhaft geschüttelt. Nach einiger Zeit trat schnelle Wasserstoffaufnahme ein, die bei der angewandten Substanzmenge nach etwa 3 Stunden beendet war. Die Wasserstoffaufnahme betrug etwa 1400 ccm, was einer Aufnahme von 2 Mol. H entspricht. Nach beendeter Wasserstoffabsorption wurde die schwarz gefärbte Flüssigkeit aus der Ente herausgespült, die Lösung zwecks Ausflockung des Palladiums mit Ammoniumchloridlösung erwärmt, vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert und aus dem klaren Filtrat unter Rühren mit Ammoniak die freie Base gefällt. Das abgeschiedene Tetrahydrodesoxykodein wurde von der ammoniakalischen Lösung abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus verdünntem Äthyl- oder aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Das reine Tetrahydrodesoxykodein nimmt bei der Krystallisation aus Methyl- oder aus Äthylalkohol 1 Mol. des

Lösungsmittels auf. Der Krystallalkohol entweicht erst vollkommen beim Trocknen der Verbindung bei einer Temperatur von 145°. Hierbei schmilzt das Tetrahydrodesoxykodein zu einem gelblich gefärbten Öl zusammen, das bei Zugabe von Alkohol wieder sofort krystallinisch erstarrt.

Aus Alkohol scheidet sich die Base in kleinen, anscheinend sechseckigen Blättchen vom Schmp. 147 bis 148° aus.

Ausbeute quantitativ.

Eine alkoholische Lösung des Tetrahydrodesoxykodeins dreht die Polarisationsebene schwach nach links.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 20,255 mg, aus Methylalkohol umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, gaben 53,500 mg CO_2 und 15,740 mg H_2O.

II. 0,2326 g, aus Methylalkohol umkrystallisiert, verloren bei 145° getrocknet 0,0259 g.

Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_2 + CH_3OH$:		Gefunden: I.	II.
C	71,42	72,04	— %
H	9,15	8,69	— „
CH_3OH	10,03	—	11,11 „ .

III. 0,1384 g, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, gaben 0,3668 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.

IV. 0,0717 g, wie unter III behandelt, gaben 0,1900 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_2 + C_2H_5OH$:		Gefunden: III.	IV.
C	72,02	72,28	72,27 %
H	9,38	8,83	9,21 „ .

Sämtliche Versuche, das β-Tetrahydrodesoxykodein vom Schmp. 148° (Formel XXIII) weiter zu hydrieren, verliefen ergebnislos. Sowohl bei der Behandlung mit Natrium, wie bei der elektrolytischen Reduktion nach Tafel blieb die Base unverändert.

Auf Grund des phenolischen Charakters des β-Tetrahydrodesoxykodeins war zu erwarten, daß dasselbe eine Acetylverbindung liefern würde. Zur Prüfung wurde eine kleine Menge reiner Base in der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat ca. 5 Minuten im Reagensglas gekocht. Die Anhydridlösung wurde dann mit Wasser zersetzt und die stark essigsaure Lösung mit Ammoniak

ausgefällt. Die sich abscheidende Base wurde von der ammoniakalischen Lösung abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung schied nach einiger Zeit sechsseitige Tafeln ab, deren Schmelzpunkt bei 146° lag. Sowohl in der Löslichkeit als auch im Schmelzpunkt und in der Krystallform zeigte die neu erhaltene Verbindung vollkommene Identität mit dem Ausgangsmaterial. Auch die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktsdepression. Auch beim Behandeln des Tetrahydrodesoxykodeins mit Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin konnte die Chloracetylgruppe nicht in die phenolische Hydroxylgruppe eingeführt werden. Ebenso verlief die Benzoylierung ohne Resultat. Ein Versuch, mit Hilfe von Bromcyan die am Stickstoff hängende Methylgruppe abzuspalten, verlief ebenfalls resultatlos. Die Base blieb unverändert, was wahrscheinlich auf dem Vorhandensein der phenolischen Hydroxylgruppe zurückzuführen ist.

Wird das Tetrahydrodesoxykodein mit etwas Wasser im Reagensglas übergossen und in Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses gelöst, so tritt bei vorsichtigem Zutropfen von verdünnter Natronlauge eine Fällung auf, die sich in einem geringen Überschuß von Natronlauge löst und auf Zusatz von Chlorammonium wieder ausfällt. Es ist zweckmäßig, bei diesem Versuche schnell zu arbeiten, damit die zuerst ausgefällte Base nicht krystallinisch wird, da sie sich im krystallisierten Zustande nur schwer löst.

Bei größeren Ansätzen von ca. 50 g Substanz wurde die Wasserstoffmenge nicht gemessen, es wurde vielmehr die Schüttelente direkt mit dem Kippschen Apparat verbunden und, nachdem die Luft aus der Apparatur durch Wasserstoff verdrängt war, die Absorption herbeigeführt.

Tetrahydrodesoxykodeinchlorhydrat.

Schlemmt man das Tetrahydrodesoxykodein in wenig absolutem Alkohol auf und fügt eine kleine Menge alkoholischer Salzsäure zu, so tritt nach kurzer Zeit Krystallisation des Chlorhydrats ein. Dasselbe wird auf Ton getrocknet und zu seiner Reinigung in wenig absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Das so erhaltene Tetrahydrodesoxykodeinchlorhydrat

schmilzt unscharf bei 262° und krystallisiert in derben Prismen, die 1 Mol. Krystallalkohol in sich einschließen. Eine Lösung des Tetrahydrodesoxykodeinchlorhydrats scheidet auf Zusatz von Ammoniak, wenig Natronlauge oder Soda die freie Base unverändert ab.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1669 g, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und lufttrocken, gaben 0,3971 g CO_2 und 0,1293 g H_2O.

II. 0,2299 g, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und lufttrocken, verloren bei 135° 0,0365 g.

Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_2HCl + C_2H_5OH$:		Gefunden: I.	II.
C	64,91	64,89	— %
H	8,72	8,67	— „
C_2H_5OH	12,44	—	12,22 „.

III. 0,1625 g, bei 135° getrocknet, gaben 0,0744 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_2HCl$:		Gefunden: III.
Cl	11,31	11,33 %.

Tetrahydrodesoxykodeinjodhydrat.

Das Jodhydrat bildet sich leicht beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Jodkaliumlösung. Es scheidet sich als schwach gelb gefärbter Niederschlag ab, der sich in wenig heißem Wasser löst und daraus in langen Nadeln krystallisiert. Auch aus verdünntem Methylalkohol ließ sich das Jodhydrat krystallisieren und nimmt hierbei 1 Mol. des Lösungsmittels auf. Auch aus dem Jodhydrat ließ sich die freie Base unverändert abscheiden. Schmp. 240—241°.

I. 20,525 mg, aus Wasser krystallisiert und lufttrocken, gaben 38,490 mg CO_2 und 11,635 mg H_2O.

II. 0,2179 g verloren bei 135° 0,0075 g.

Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_2.HJ + H_2O$:		Gefunden: I.	II.
C	51,06	51,14	— %
H	6,62	6,3	— „
H_2O	4,1	—	3,44 „.

III. 0,2087 g, bei 135° getrocknet, gaben 0,1180 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_2HJ$:		Gefunden: III.
J	30,50	30,56 %.

Tetrahydrodesoxykodeinjodmethylat.

1 g reines Tetrahydrodesoxykodein wurde auf dem Wasserbade mit etwas Jodmethyl digeriert, wobei Addition von Jodmethyl an die Base erfolgte. Nachdem das überschüssige Jodmethyl verdunstet war, wurde der verbliebene Rückstand in wenig Wasser in der Hitze gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisierte das Tetrahydrodesoxykodeinjodmethylat in Krystallen vom Schmp. 263° aus. Das Jodmethylat ist in fixen Alkalien spielend löslich.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1669 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3272 g CO_2 u. 0,1013 g H_2O.
II. 0,2333 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,1262 g AgJ.

	Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_2CH_3J$:	Gefunden: I.	II.
C	53,13	53,49	— %
H	6,57	6,79	— „
J	29,57	—	29,24 „.

Einwirkung von Bromcyan auf Tetrahydrodesoxykodein.

Der Versuch, der zur Erlangung eines Demethylocyantetrahydrodesoxykodeins führen sollte, wie solche Verbindungen v. Braun bei hydrierten Morphin- und Kodeinverbindungen dargestellt hat, wurde in folgender Weise vorgenommen:

1 g reines Tetrahydrodesoxykodein wurde in 10 ccm wasser- und alkoholfreiem Chloroform gelöst und dieser klaren Flüssigkeit eine Auflösung von 1 g Bromcyan in 10 ccm Chloroform zugegeben. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es verblieb ein gelbliches Öl, das zwecks Entfernung von überschüssigem Bromcyan mehrfach mit Äther gewaschen wurde. Der zähflüssige Rückstand wurde dann mit Ammoniak durchgeknetet, die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nach dem Auswaschen mit wenig Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sowohl die Krystallform als auch der Schmelzpunkt der Verbindung sowie ihre sonstigen Eigenschaften bewiesen die Identität mit dem Ausgangsmaterial. Der negative Ausfall dieses Versuches kann nicht verwundern,

da nach den Beobachtungen von v. Braun analoge Phenolbasen mit Bromcyan nicht reagierten, während ihre Acetylverbindungen durch Bromcyan glatt unter Abspaltung von Methylbromid und Ersatz der Methylgruppe durch Cyan zerlegt wurden. Aus diesem Grunde haben wir auch die vorstehend beschriebenen, zahlreichen Versuche zur Acetylierung bzw. Benzoylierung des Tetrahydrodesoxykodeins ausgeführt, um das Verhalten dieser Derivate gegen Bromcyan prüfen zu können.

Methoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat.

Während p-Toluolsulfosäuremethylester, bei Gegenwart von Alkali mit β-Tetrahydrodesoxykodein zusammengebracht, keine Veränderung der Base hervorbrachte, wurde Reaktion erzielt als 10 g Tetrahydrodesoxykodein, in einem Stöpselglase mit 25 ccm 10 prozent. Natronlauge aufgeschlemmt und mit 15 ccm Dimethylsulfat versetzt, so lange geschüttelt wurde, bis eine klare Lösung entstanden war. Alsdann wurde dieselbe mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt, wobei, besonders leicht beim Anreiben, sich das Jodmethylat des Methoxytetrahydrodesoxykodeins abschied. Es wurde von der alkalischen Lösung abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, dann auf Ton gepreßt und schließlich aus heißem Wasser umkrystallisiert. Auch durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Äther scheidet es sich in guten Krystallen ab. Prismen vom Schmp. 255—256°, die vorher etwas sintern. Ausbeute quantitativ.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1659 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3285 g CO_2 u. 0,1031 g H_2O.
II. 0,1933 g, „ „ „ 0,0999 g AgJ.
III. 0,1569 g, „ „ „ 0,0860 g AgJ.

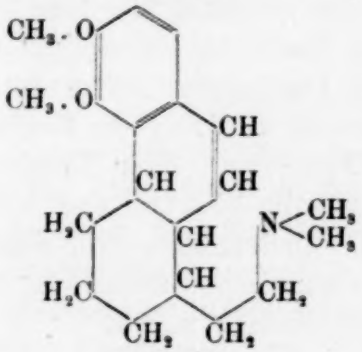
	Berechnet für $C_{19}H_{27}NO_2CH_3J$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	54,15	54,00	—	— %
H	6,82	6,95	—	— „
J	28,63	—	27,93	29,63 „

des-N-Methylmethoxytetrahydrodesoxykodein.

Die des-Base wurde in der Weise hergestellt, daß 10 g reines Methoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat mit 50—60 ccm

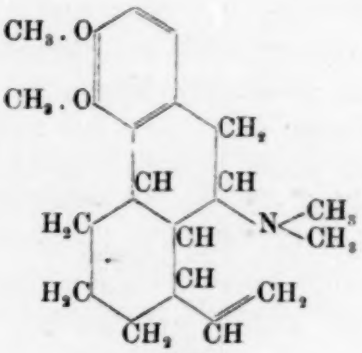
Kalilauge von der Konzentration 1 : 1 so lange gekocht wurden, bis das Alkali nahezu geschmolzen war und sich eine klare Ölschicht über der Kalilauge abgesetzt hatte. Diese Ölschicht wurde nach dem Erkalten der Kalischmelze mit so viel Äther versetzt, bis sich das Öl vollkommen löste. Die über Kali getrocknete Ätherlösung wurde verdampft. Es hinterblieb die des-Base als ein hellgelb gefärbtes Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Ausbeute 7 g.

Für die Konstitution kommen die Formeln XXIV bzw. XXV in Betracht:



XXIV

oder



XXV

des-N-Methylmethoxytetrahydrodesoxykodeinjodhydrat.

Wird eine kleine Menge der des-Base in verdünnter Salzsäure gelöst und die salzsaure Lösung mit Jodkalium versetzt, so scheidet sich anfangs ein öliges Jodhydrat ab, das aber bei der Digestion auf dem Wasserbade sehr schnell fest und krystallinisch wird. Dasselbe wurde auf Ton getrocknet und aus wenig Äthylalkohol umkrystallisiert, aus dem es sich in Stäbchen abscheidet, die bei 175° sintern und bei 185° unscharf schmelzen. Beim Trocknen dieses Jodhydrats auf eine Temperatur von 125° trat wohl eine starke Gelbfärbung, aber keine Gewichtsabnahme ein.

I. 0,1652 g, bei 125° getrocknet, gaben 0,3286 g CO_2 u. 0,1032 g H_2O.
II. 0,1561 g, „ „ „ 0,0848 g AgJ.

	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_2.HJ$:	Gefunden: I.	II.
C	54,15	54,25	— %
H	6,82	6,99	— „
J	28,64	—	28,99 „.

des-N-Methylmethoxytetrahydrodesoxykodein-jodmethylat.

7 g der öligen des-Base wurden in einem Bombenrohr mit überschüssigen Jodmethyl 4 Stunden lang bei 100° unter Druck erhitzt. Schon beim Übergießen der Base mit Jodmethyl trat starkes Aufsieden ein. Nach beendeter Einwirkung wurde der ölige Bombeninhalt mit Alkohol aus dem Rohr herausgespült und nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade der ölige Rückstand mit immer neuen Mengen Äther durchgeknetet, um etwa nicht in Reaktion getretene des-Base zu entfernen. Hierbei verwandelte sich das Reaktionsprodukt in eine zähflüssige Masse, die erst nach tagelangem Stehen unter Wasser allmählich fest und krystallinisch wurde. Beim Kochen mit wenig heißem Wasser trat Auflösung ein. Beim Erkalten schied sich das Jodmethylat zunächst ölig ab, und erst beim Anreiben trat Krystallisation ein. Unter dem Mikroskop zeigte das Jodmethylat gut ausgebildete prismatische Säulen, die bei 185° sintern und bei 188° durchgeschmolzen waren.

I. 0,1590 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3179 g CO_2 u. 0,1026 g H_2O.
II. 0,0718 g, „ „ „ 0,1444 g CO_2 u. 0,0483 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}NO_2CH_3J$:	Gefunden: I.	II.
C	55,12	54,53	54,85 %
H	7,06	7,22	7,53 „ .

Beim Kochen des Jodmethylats mit Kalilauge 1 : 1 entwickelten sich Ströme von Trimethylamin, während sich der stickstoffreie Körper in Form eines hellgelben, in Alkali und in Säuren unlöslichen Öles abschied. Das Öl konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Von der Ausführung einer Analyse mußte Abstand genommen werden, da die Ausbeute an dieser stickstoffreien Substanz gering war.

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Tetrahydrodesoxykodein.

1 g reines Tetrahydrodesoxykodein wurde in 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst und mit 2 g geraspeltem Zink in der Wärme digeriert. Nachdem alles Zink gelöst war, wurde die salzsaure Lösung mit so viel Ammoniak versetzt, bis das

entstandene Zinkhydroxyd im Überschuß des Ammoniaks gelöst war. Hierbei fiel eine kleine Menge einer krystallinischen Base aus, die abfiltriert und auf Ton gepreßt wurde. Sie wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert und erwies sich in der Krystallform und im Schmelzpunkt als unverändertes Ausgangsmaterial.

Alle Versuche, dem β-Tetrahydrodesoxykodein noch weiter Wasserstoff anzulagern, waren erfolglos. Weder Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und Zink, Behandeln mit Natrium und Alkohol, noch elektrolytische Reduktion nach Tafel führten zum Ziel.

Bromtetrahydrodesoxykodein.

1,43 g Tetrahydrobase ($^1/_{200}$ Mol.) wurden in 25 ccm alkoholfreiem Chloroform in der Wärme gelöst und dieser Lösung 0,8 g Brom ($^1/_{200}$ Mol.), gelöst in Chloroform, tropfenweise unter Wasserkühlung zugegeben, wobei unter Erwärmen der Lösung Aufnahme von Brom erfolgte. Nachdem die berechnete Menge Brom eingetragen war, wurde die Chloroformlösung auf dem Wasserbade verdunstet, wobei reichlich Bromwasserstoffdämpfe auftraten. Der rotbraun gefärbte ölige Rückstand wurde mit Ammoniak so lange durchgeknetet, bis er fest und krystallinisch wurde. Alsdann wurde die erhaltene Bromverbindung auf Ton aufgestrichen und nach dem Trocknen aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Nadeln, die von 120° ab langsam erweichen und unscharf bei 135° unter Aufschäumen schmelzen. Versuche, krystallinische Salze von dieser Brombase zu erhalten, verliefen resultatlos. Sowohl das Chlorhydrat, als auch das Brom- und Jodhydrat bildeten zähflüssige Salze, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die Bromverbindung krystallisiert mit 1 Mol. Alkohol. Versuche, durch Trocknen eine Gewichtskonstanz zu erzielen, scheiterte an der Zersetzlichkeit der Substanz.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1101 g gaben 0,2350 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{24}NO_2Br + C_2H_5OH$:		Gefunden:
C	58,22	58,21 %
H	7,34	7,05 „

Bei der elektrolytischen Reduktion nach Tafel wurde, unter Ersatz des Bromatoms gegen Wasserstoff, das β-Tetrahydrodesoxykodein vom Schm. 148° zurückgebildet.

α-Tetrahydrodesoxykodein (Formel XXI).

1. Reduktion des Dihydrodesoxykodeins (Schm. 117—119°) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumkolloid.

Um zu prüfen, ob in dem Dihydrodesoxykodein (Formel XX) noch eine zweite Doppelbindung vorhanden ist, wurde folgender Versuch angestellt.

In einer Schüttelente, die mit einer Oldenbergschen mit Wasserstoff gefüllten Meßbürette verbunden war, wurden 0,4 g Dihydrodesoxykodein vom Schmp. 117—119°, gelöst in 30 ccm 10 prozent. Essigsäure, eingefüllt, diese Lösung mit 6 ccm vorher mit Wasserstoff gesättigtem Palladiumkolloid (0,0025 g Pd = 1 ccm) versetzt und nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption vom Wasserstoff erfolgte lebhaft und war in noch nicht 10 Minuten beendet. Im ganzen wurden 31 ccm Wasserstoff aufgenommen, während sich für die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff theoretisch 31,4 ccm Wasserstoff berechnen. Nachdem aus der essigsauren Lösung das Palladium durch Kochen mit Chlorammoniumlösung ausgeflockt war, wurde das klare Filtrat mit Ammoniak versetzt und die Base ausgefällt. Sie wurde filtriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine Blättchen bzw. Stäbchen, die bei 130° sintern und bei 132° schmelzen. Die Base scheint danach identisch zu sein mit der von Knorr und Wäntig[1]) aus Desoxykodein durch Reduktion mit Natrium und Alkohol hergestellten und von denselben als Desoxydihydrokodein bezeichneten Base.

2. Elektrolytische Reduktion der amorphen Dihydrodesoxybase (Formel XVII).

1 g amorphes Dihydrodesoxykodein, dargestellt durch Reduktion des α-Chlorokodids mit kolloidalem Palladium und

[1]) Ber. 40, 3860 (1907).

Wasserstoff, wurden in 15 ccm 25 prozent. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Alkohol gelöst, und 4 Stunden elektrolytisch reduziert. Die filtrierte Lösnng wurde unter Kühlen mit Ammoniak versetzt, die ausgefällte Base abgesaugt und auf Ton getrocknet. Sie krystallisiert aus Methylalkohol in kleineu Blättchen, die ebenfalls den Schmp. 131—132° zeigen.

Wird die Base in wenig absolutem Alkohol gelöst, so krystallisiert auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat aus. Dasselbe schmilzt bei 155° unter Aufschäumen, dem Schmelzpunkt, den Knorr und Wäntig für das Chlorhydrat ihres Desoxydihydrokodeins angeben.

Eine weitere Probe des Tetrahydrodesoxykodeins wurde mit Natronlauge und Dimethylsulfat geschüttelt, bis klare Lösung eingetreten war. Auf Zusatz einer konzentrierten, wäßrigen Jodnatriumlösung krystallisiert das α-Methoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat aus. Dasselbe ließ sich aus Wasser umlösen und zeigte dann den Schmp. 247°. Knorr und Wäntig geben für ihr Methyldesoxydihydrokodeinjodmethylat den Schmp. 248—249°.

Über einige neue Abkömmlinge der J-Säure;

von

W. König und **H. Haller.**[1])

(Eingegangen am 11. Juni 1920.)

Die unter dem Namen J-Säure seit etwa 30 Jahren in der Technik bekannte 2,5-Aminonaphtol-7-sulfonsäure hat für die Fabrikation von Azofarbstoffen neben ihrer Zwillingsschwester, der sogen. γ-Säure, in den letzten zwei Jahrzehnten ganz besonders große Bedeutung erlangt. Stellte es sich doch heraus, daß sie hervorragend geeignet ist für die Synthese solcher Farbstoffe, welche die organisierte Cellulose substantiv, d. h. ohne Vermittlung einer Beize, dagegen zweckmäßig bei Anwesenheit von Neutralsalzen, anzufärben vermögen. Diesen substantiven oder „Salzfarben"-Charakter weisen bereits die Monoazofarbstoffe der J-Säure auf, wennschon sie im allgemeinen keine große technische Bedeutung besitzen, während die analogen Kupplungsprodukte der γ-Säure zwar unter Umständen wichtige Wollfarbstoffe darstellen, als Monoazoverbindungen aber nur sehr geringe Affinität zur pflanzlichen Faser zeigen. Auf Grund jener Beobachtungen hat die Farbenindustrie eine außerordentlich intensive Durchackerung des J-Säuregebietes vorgenommen und dabei zahlreiche Abkömmlinge zutage gefördert, welche die erwähnte wertvolle Eigenschaft in noch verstärktem Maße aufweisen. Alle diese Produkte besitzen natürlich noch die für die Kupplungsfähigkeit in alkalischen Medien notwendige intakte Hydroxylgruppe in 5-Stellung. Bei den Veränderungen, welche sie gegenüber

[1]) Vgl. des letzteren Dissertation: Über Derivate der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure (J-Säure), Dresden 1914.

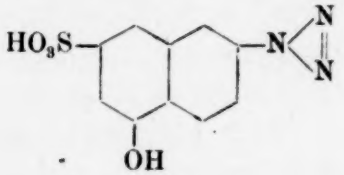
ihrer Muttersubstanz erlitten haben, handelt es sich nur in wenigen Fällen um Kernsubstitutionen; in der Hauptsache haben sich die Umwandlungen an der Aminogruppe abgespielt. So ist insbesondere durch Alkylierung, Arylierung, Acylierung und durch Anschweißung heterocyclischer Ringe an das Stickstoffatom dieser Gruppe eine große Schar mehr oder weniger wertvoller Substanzen, deren Darstellungsmethoden die Patentliteratur über Zwischenprodukte füllen, gewonnen worden. Als wichtige Einzelbeispiele seien bloß die Verbindungen herausgehoben, bei denen zwei Naphtalinringe durch Vermittlung der Stickstoffatome miteinander verkettet sind, wie es der Fall ist bei der 5,5′-Dioxy-2,2′-dinaphtylamin-7,7′-disulfonsäure und bei dem Harnstoff der J-Säure, welche beiden Substanzen wegen der Möglichkeit, primäre Disazofarbstoffe mit ihnen herzustellen, besonders große Bedeutung erlangt haben.

Bei der Fülle der hierher gehörigen, bereits dargestellten Verbindungen ist die Ernte auf dem J-Säuregebiete in den letzten Jahren bereits wesentlich schwieriger geworden. Nichtsdestoweniger schien es, zwecks Beantwortung der oben angedeuteten Frage, welche Beziehungen zwischen der Konstitution von J-Säurederivaten und ihrem Vermögen, Salzfarben zu liefern, bestehen, angebracht, vorerst noch weiteres Material an gewissen Umwandlungsprodukten der genannten Säure herbeizuschaffen durch Benutzung verschiedener an sich bekannter, auf die J-Säure aber noch nicht angewandter synthetischer Methoden. Über diese präparativen Versuche soll im nachstehenden kurz berichtet werden, während das erwähnte Problem der Salzfarbennatur der J-Säurekupplungsprodukte einer späteren Publikation vorbehalten bleiben soll. Nur so viel sei hier bereits angedeutet, daß diese Eigenschaft wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß die J-Säurefarbstoffe als Amphichinonderivate reagieren können, als welche sie über mehr Affinitätsreste an den einzelnen C-Atomen des Naphtalinkerns verfügen, wie beispielsweise die mit γ-Säure oder ähnlichen Komponenten hergestellten Farbstoffe.

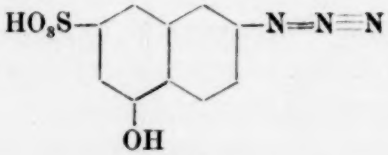
Das Programm, welches der Darstellung neuer J-Säureabkömmlinge zugrunde gelegt wurde, war folgendes: Der Angriff sollte sich richten

1. gegen die Amidogruppe, indem diese
   a) durch andere Radikale zu ersetzen,
   b) entweder als solche oder nach vorheriger Umwandlung in die Hydrazinogruppe mit Carbonylverbindungen zu kondensieren und
   c) zur Angliederung neuer heterocyclischer Systeme zu benutzen war;
2. gegen die Sulfoxylgruppe, indem diese in die reaktionsfähigere Sulfonylchloridgruppe zu verwandeln war, welche als Brücke zu weiteren Derivaten zu dienen hatte.

Bei den sub 1, a angedeuteten Fällen handelte es sich im besonderen um den Ersatz der Aminogruppe durch Jod, Chlor und die Azidogruppe, der in allen drei Fällen auf dem Wege über die Diazoverbindung der J-Säure glatt durchführbar war. So wurde die 2-Jod-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure durch Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, die 2-Chlor-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure nach Sandmeyer durch Kupferchlorür und Salzsäure leicht erhalten, während für die 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure, welcher die Strukturformel I bzw. nach Thiele[1]) die Formel II zukommt,



I



II

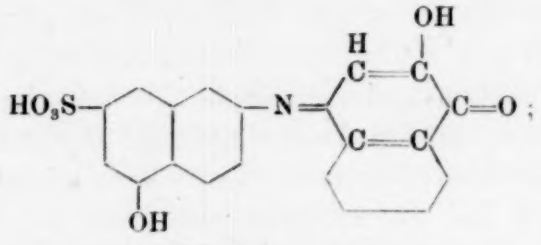
das von Nölting und Michel[2]) ausgearbeitete allgemeine Verfahren zur Darstellung von Azidoverbindungen mit Erfolg angewandt wurde, welches sich des stickstoffwasserstoffsauren Natriums bedient. Die Isolierung dieser drei substituierten Naphtolsulfonsäuren bereitete wegen ihrer Leichtlöslichkeit, die sich auch bei den Alkalisalzen wiederfand, Schwierigkeiten, bis gefunden wurde, daß sich die Paratoluidinsalze als sehr schwer lösliche Verbindungen bequem in reiner Form mit guter Ausbeute darstellen lassen.

Im Falle 1, b des oben erwähnten Programms wurde einerseits die J-Säure mit 1,2-Naphtochinon-4-sulfonsäure umgesetzt,

---

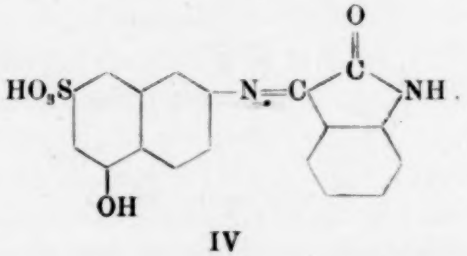
[1]) Ber. 44, 2522. [2]) Ber. 26, 86.

wobei sich nach der bekannten, glatt verlaufenden Reaktion die Verbindung III, die 2-(β-Oxy-α-naphtochinonimido)-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure, als violette Substanz quantitativ bildete:



III

andererseits wurde das Hydrazin der J-Säure, welches in der Patentliteratur mehrfach erwähnt, aber nicht genau beschrieben ist, analog dem D.R.P. Nr. 40746 mit Isatin zu der Substanz IV, der 7-Sulfonsäure des β-Isatin-(5-oxy-2-naphtyl-)hydrazons, einem grüngelben Wollfarbstoff, kondensiert, der wegen seiner Leichtlöslichkeit wiederum nur als Paratoluidinsalz isoliert werden konnte:



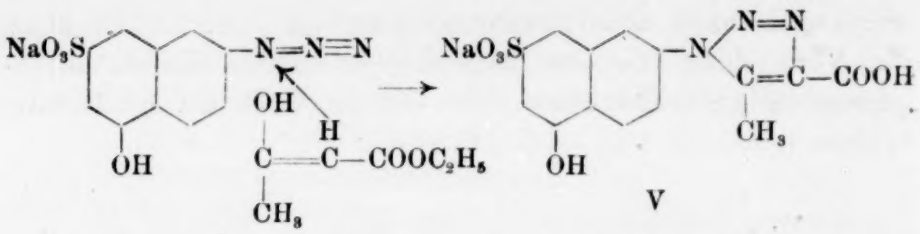
IV

Sowohl III wie IV sind noch kupplungsfähig in alkalischer Lösung gegenüber Diazoverbindungen.

Im Falle 1, c wurde zunächst ein Triazolderivat der J-Säure durch Vermittlung der 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure dargestellt, indem diese nach dem Dimrothschen Verfahren[1]) mit Acetessigester[2]) im Sinne folgenden Schemas zur 7'-Sulfonsäure des 1-(5'-Oxy-2'-naphtyl-)4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazols (V) kondensiert wurde:

[1]) Ber. 35, 1029. 4041.

[2]) Auch Benzoylessigester wurde zur Kondensation verwandt, lieferte aber kein analysenreines Produkt.



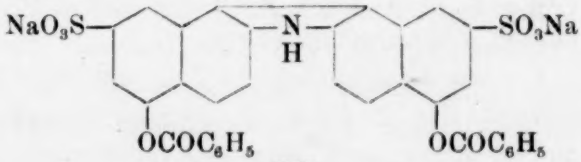
V

Als Reaktionsmedium wurde hierbei absoluter Alkohol verwandt, welcher das Paratoluidinsalz der Azidosäure leicht löst; als Kondensationsmittel diente Natriumäthylat, das indessen einen Teil des zunächst gebildeten Triazolesters sofort verseifte, weshalb nach beendeter Reaktion das gesamte Umsetzungsprodukt durch wäßriges Alkali gleich völlig in die Carbonsäure übergeführt wurde.

Ein zweites heterocyclisches Derivat der J-Säure, bei dessen Bildung nicht nur die Aminogruppe, sondern auch das zu ihr orthoständige Kernwasserstoffatom in Reaktion traten, wurde synthetisiert in Gestalt der 5,5′-Dioxy-1,1′-2,2′-dinaphtocarbazol-7,7′-disulfonsäure (VI), welche im folgenden kurz Carbazol-J-Säure genannt werden soll:

VI (Carbazol-J-Säure)

Sie konnte allerdings in reiner Form nur als Dibenzoylverbindung (VII)



VII

isoliert werden, da sie als freie Säure, wie in Gestalt ihrer Salze, sehr leicht löslich ist. Die Gewinnung dieser Verbindung erfolgte nach dem von Bucherer[1]) angegebenen Verfahren, welches eine bestimmte Anwendungsform der von demselben Forscher herrührenden sogen. „Bisulfitreaktion“ darstellt.

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 403; vgl. D.R.P. Nr. 228959.

Ehe auf den Sonderfall der Carbazol-J-Säurebildung an Hand von Formelbildern näher eingegangen werden kann, erscheint es angebracht, erst noch ein paar erläuternde Bemerkungen über den allgemeinen Mechanismus dieser Bucherer-schen Reaktion zu machen, welche bekanntlich die wechselseitige Umwandlung zahlreicher Phenole und Amine (insbesondere der Naphtalinreihe) ermöglicht und dieserhalb außergewöhnlich große Bedeutung für die Industrie der Zwischenprodukte erlangt hat. In den inneren Verlauf der Reaktion sind nämlich in den letzten Jahren — was bisher noch nicht mit hinreichender Deutlichkeit zusammenfassend hervorgehoben worden ist — durch wichtige Arbeiten verschiedener Forscher, von denen in erster Linie die von M. P. Schmidt und seinem Schüler Lebedeff[1]), sodann die von Woroshtzow[2]) und von Friedländer[3]) genannt werden müssen, neuartige Einblicke gewonnen worden, welche dazu zwingen, die bisherige Deutung der Reaktion etwas abzuändern, um so mehr, als auch jüngere Publikationen von Fuchs und Elster[4]), sowie von Franzen[5]) als Stützen für diese modifizierte Ansicht herangezogen werden können. War man auf Grund der zahlreichen wertvollen Untersuchungen Bucherers und seiner Schüler bisher der Meinung, daß die primären Umsetzungsprodukte von Bisulfit mit Phenolen und Aminen Schwefligsäureester von der allgemeinen Formel Ar–O–SO_2–Na wären, deren O–SO_2–Na-Gruppe eine besonders leichte Austauschbarkeit gegen Aminradikale usw. besäße — bzw. besonders leicht verseifbar wäre, so führen die zitierten Untersuchungen zu dem Schluß, daß Additionsprodukte von Bisulfit an die Keto- bzw. die Imidoketonform der Phenole und Amine die vermittelnde Rolle spielen, was übrigens schon deswegen sehr plausibel ist, weil diese Substanzen, wie die

[1]) Vgl. des letzteren Dissertation: „Über die Einwirkung von Bisulfit und Phenylhydrazin auf Azofarbstoffe", Dresden 1914, deren Inhalt bisher leider noch nicht in die chemische Zeitschriftenliteratur übergegangen ist.

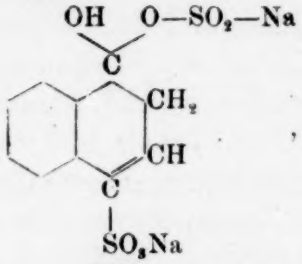
[2]) Dies. Journ. [2] **84**, 524; Chem. Centr. **1911**, II, S. 1692; **1916**, II, S. 256 (Journ. russ. Phys.-chem. Ges. **47**, 1669).

[3]) Chem.-Ztg. **1916**, S. 919.

[4]) Ber. **52**, 2281.

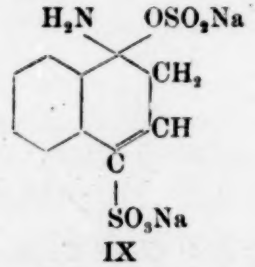
[5]) Ber. **50**, 101.

folgende, das Beispiel der 1-Naphtol-4-sulfonsäure betreffende Strukturformel (VIII) lehrt,



VIII

ein tertiär gebundenes Carbinolhydroxyl enthalten, welchem ja allgemein eine größere Austauschfähigkeit — man denke an Triphenylcarbinol! — innewohnt als einem Enolhydroxyl. Es ist ohne weiteres klar, daß ein solches Produkt leicht mit Säuren und Alkalien in das Phenol zurückverwandelbar sein muß, und daß es unter gewissen Bedingungen infolge Wasserabspaltung auch einen wirklichen Schwefligsäureester geben kann, was in vereinzelten Fällen durch Bucherer und durch Woroshtzow einwandfrei nachgewiesen worden ist. Ebenso liegt auf der Hand, daß das tertiäre Hydroxyl bei Gegenwart von überschüssigen Aminen (Hydrazinen usw.) gegen die Reste der betreffenden Base leicht ausgetauscht werden kann, während durch diese zugleich Bisulfit abgespalten wird, so daß die den Phenolen entsprechenden Amine (Hydrazine usw.) in freiem Zustande entstehen. Werden umgekehrt die letzteren mit Bisulfit im Überschuß behandelt, so wird man als primäre Additionsprodukte — es sei das Beispiel der 1-Naphtylamin-4-sulfonsäure gewählt — Substanzen von der Art IX anzunehmen haben,

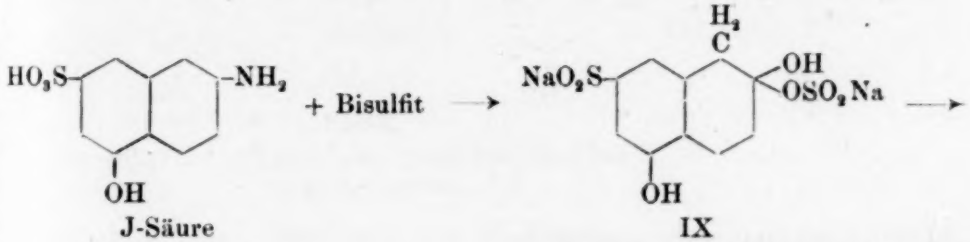


IX

welche sich bisher nur deswegen nicht haben fassen lassen, weil sie naturgemäß durch den katalytischen Einfluß von H-Ionen, welche ja in Gestalt überschüssigen Bisulfits stets

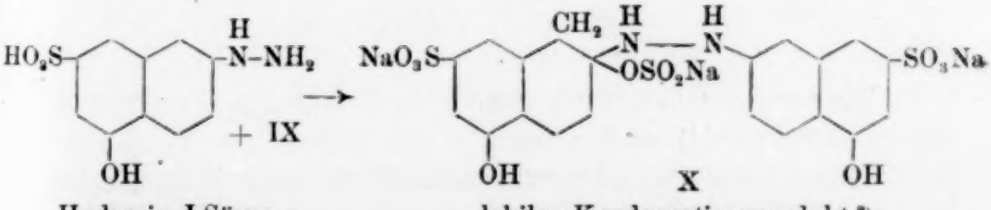
vorhanden sind, sehr leicht zu dem Produkt VIII hydrolysiert werden. Die eben skizzierte Additionstheorie[1]) liefert übrigens, wie man leicht einsieht, auf sterischer Grundlage auch eine gute Erklärung für die eigenartigen Hemmungen, welche die Bisulfitreaktion durch Substituenten (Sulfoxylgruppen) erleidet, die sich in Ortho- bzw. Metastellung zur auszutauschenden Hydroxyl- oder Aminogruppe befinden.

Im Lichte der vorstehenden Anschauung läßt sich nunmehr auch die eigenartige, technisch ebenfalls wichtige Beobachtung Bucherers, daß sich bei Einwirkung von Bisulfit und aromatischen Hydrazinen auf Naphtole und Naphtylamine Naphtocarbazole bilden, wobei wohlcharakterisierte Zwischenprodukte gefaßt werden können, welche anscheinend die Zusammensetzung von Carbazol-n-sulfonsäuren haben, am konkreten Beispiel der Carbazol-J-Säure folgendermaßen erklären:



J-Säure IX

2-Monoschwefligsäureester der 2,2,5-Trioxy-1,2-dihydronaphtalin-7-sulfonsäure

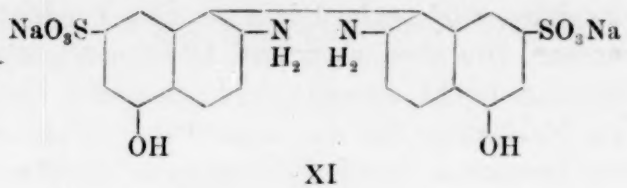


Hydrazin-J-Säure X labiles Kondensationsprodukt[2])

[1]) Der Platzmangel verbietet, die Gründe hier einzeln aufzuführen, welche mit Notwendigkeit die Annahme dieser Additionstheorie fordern. Sie müssen in den zitierten Arbeiten nachgelesen werden.

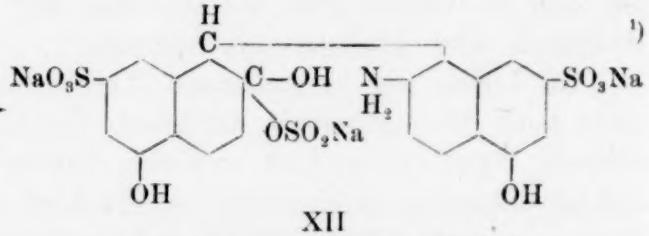
[2]) Dieses Kondensationsprodukt wurde im vorliegenden Falle nicht isoliert; analoge Substanzen sind aber als Vorprodukte von Carbazolazofarbstoffen von M. P. Schmidt und Lebedeff (a. a. O.) beobachtet worden, die damit den ersten wichtigen Fingerzeig für die neue Deutung der Carbazolreaktion gegeben haben.

zweimalige o-Semidinumlagerung unter gleichzeitiger Abspaltung von Bisulfit →



XI

erneute Einwirkung von Bisulfit →

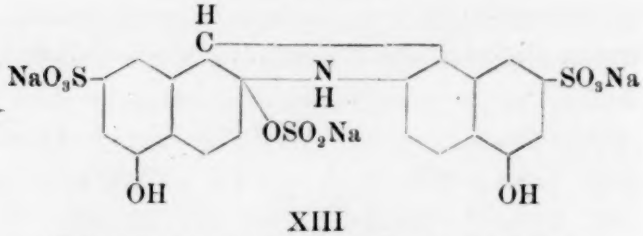


[1])

XII

unbeständiger Schwefligsäureester

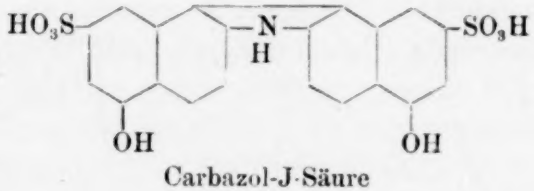
innere Kondensation →



XIII

Schwefligsäureester der 2-Oxy-1,2-dihydrocarbazol-J-Säure

Abspaltung von H_2SO_3 bzw. Na_2SO_3 mit Säuren oder Alkalien →



Carbazol-J-Säure

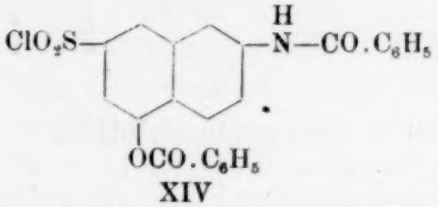
Analog dem Schwefligsäureester der 2-Oxy-1,2-dihydrocarbazol-J-Säure (XIII) sind jedenfalls alle früher von Bucherer und seinen Schülern gewonnenen unmittelbaren Vorprodukte der Carbazole konstituiert zu denken. Die Struktur als n-Sulfonsäuren des Carbazols dürfte für sie, was Schmidt und Lebedeff[2]) ebenfalls bereits angedeutet haben, schon aus dem Grunde abzulehnen sein, weil diese Substanzen bei der Hydrolyse nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure abspalten.

---

[1]) Ein solcher Schwefligsäureester könnte sich auch unmittelbar aus X durch halbseitige Umlagerung und Hydrolyse bilden.

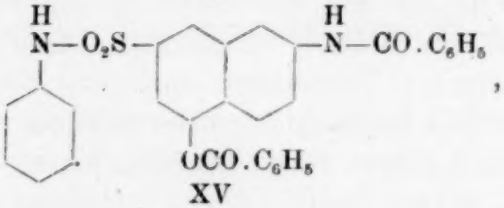
[2]) A. a. O.

Die weiteren, gemäß Punkt 2 des oben aufgestellten Programms vorgenommenen Umwandlungen der J-Säure betrafen deren Sulfoxylgruppe, welche in die SO_2Cl-Gruppe mittels Phosphorpentachlorids übergeführt wurde, was selbstverständlich erst nach Verschluß der Hydroxyl- und der Aminogruppe der J-Säure durch Acetyl-(Benzoyl-)Radikale möglich war. Das so dargestellte Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäurechlorid (XIV)



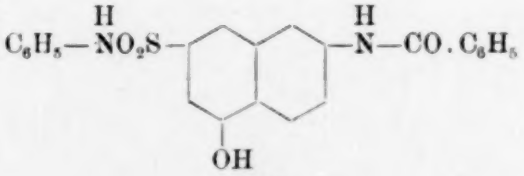
XIV

diente weiterhin zur Gewinnung des Anilids (XV),



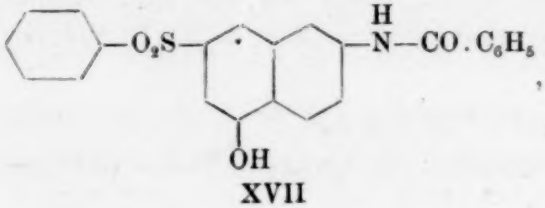
XV

welches beim Verseifen mit Sodalösung das kupplungsfähige Anilid (XVI)



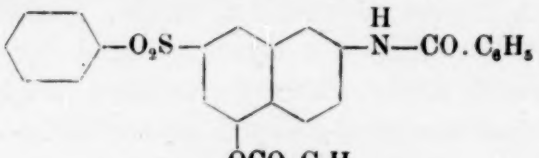
XVI

lieferte. Dieses ist an sich für Entwicklungsfarbstoffe vom Typus des Paranitranilinrots verwendbar, liefert aber zu braunstichige und stumpfe Töne (Disazofarbstoffe?). Das gleiche gilt von dem 2-Benzoylamino-5-oxy-7-naphtylphenylsulfon (XVII)



XVII

welches durch halbseitige Verseifung des aus dem dibenzoylierten Sulfochlorid (XIV) mit Benzol und Aluminiumchlorid ziemlich bequem darstellbaren Sulfons (XVIII)



XVIII

zu gewinnen war.

Experimentelles.

2-Jod-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

$^1/_{10}$ G.-Mol J-Säure wurde in der erforderlichen Menge Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser vermischt. Diese Flüssigkeit ließ man unter starkem Turbinieren und guter Kühlung mit Kältemischung in 60 g konzentrierte Schwefelsäure und 200 g Wasser eintropfen und rührte einige Stunden weiter. Die hierbei abgeschiedene, schwer lösliche Diazoverbindung, welche bei richtiger Darstellung gelbgrün gefärbt war, wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in 100 g siedende Jodwasserstoffsäure eingetragen. Das Kochen wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und der Kupplungsfähigkeit gegenüber R-Salz fortgesetzt. Die stark dunkelgefärbte Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, filtriert und hernach zur Ausfällung der 2-Jod-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure mit der berechneten Menge von in Wasser gelöstem salzsauren p-Toluidin versetzt. Das rotbraune Rohprodukt wurde abgesaugt, ausgewaschen und zur Reinigung mehrere Male aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt auf diese Weise das p-Toluidinsalz der jodierten Säure rein in schwach rosagefärbten Blättchen, die leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Eisessig und kaltem Wasser waren.

0,0813 g gaben 0,0415 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4NSJ$:		Gefunden:
J	27,79	27,55 %.

Das sehr leicht lösliche Natriumsalz der Säure, durch Alkalischmachen der Lösung des Toluidinsalzes und Abtreiben der Base mit Dampf gewonnen, gab beim Kuppeln mit Diazoverbindungen der Benzolreihe rote, schwach substantive Baumwollfarbstoffe.

2-Chlor-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

Die aus $^1/_{10}$ G.-Mol J-Säure indirekt mit Hilfe von Salzsäure gewonnene Diazoverbindung wurde in eine fast kochende Lösung von 9 g frisch hergestelltem Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der jodierten Säure. Das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser analysenrein erhaltene p-Toluidinsalz bildet schwach graugefärbte Blättchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorbeschriebene Verbindung, der sie auch bezüglich der aus ihr herstellbaren Monoazofarbstoffe gleicht.

0,1576 g gaben 0,0579 g AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4NSCl$:		Gefunden:
Cl	9,71	9,07 %.

2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (I bzw. II).

$^1/_{10}$ G.-Mol J-Säure wurde auf die gewöhnliche Weise diazotiert und hernach in eine mit Kältemischung abgekühlte Lösung von 10 g Natriumazid und 41 g Natriumacetat — der Zusatz des letzteren erwies sich als sehr vorteilhaft — allmählich unter Rühren einfließen gelassen. Dann wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und der Kupplungsfähigkeit gegen R-Salz weiter gerührt, worauf die gebildete Azidosäure sich in üblicher Weise als p-Toluidinsalz isolieren ließ. Die Ausbeute betrug ca. 79 %. Dieses p-Toluidinsalz der 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure bildet glänzende, durchsichtige, farblose Blättchen, die sich in kaltem Wasser und in Eisessig schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leicht lösen.

0,0853 g gaben 11,3 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_4S$:		Gefunden:
N	15,05	14,81 %.

Das Dinatriumsalz der Säure erhält man am besten, wenn man das Toluidinsalz in absolutem Alkohol löst und mehrere Stunden mit überschüssigem Natriumäthylat am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten scheidet es sich aus und ist nach gutem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther rein.

0,1096 g gaben 0,0513 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_5O_4N_3SNa_2$:		Gefunden:
Na	14,88	15,15 %.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer dagegen im Alkohol. Am Licht färbt es sich schnell dunkelbraun.

Die mit ihm hergestellten Azofarbstoffe ähneln weitgehend denen der entsprechenden Halogenverbindungen.

2-(β)-Oxynaphtochinonimido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (III).

16 g 1,2-naphtochinon-4-sulfonsaures Kalium wurden in der nötigen Menge Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 12 g J-Säure und der berechneten Menge Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich violettrot und schied einen Niederschlag aus. Nun wurde Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier hinzugefügt. An dem Auftreten von schwefliger Säure erkannte man, daß die Reaktion im gewünschten Sinne verlaufen war. Das amorphe Produkt wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Es bildete nach dem Trocknen ein violettes Pulver, das, wie die Analyse zeigte, rein war. Ausbeute: quantitativ.

0,2389 g gaben 0,1461 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_6NS$:		Gefunden:
S	8,10	8,37 %.

Die 2-(β)-Oxynaphtochinonimido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure ist in Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol, ferner in Eisessig unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien. Die aus ihr zu erhaltenden substantiven Monoazofarbstoffe geben violette Töne, die aber alkaliunecht sind.

2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

$^3/_{10}$ G.-Mol diazotierte J-Säure wurden in eine in Kältemischung befindliche Lösung von 220 g Zinnchlorür in 400 ccm

konzentrierte HCl + 200 ccm H_2O unter kräftigem Turbinieren langsam eingetragen, worauf so lange weiter gerührt wurde, bis keine Kupplung mit R-Salz mehr auftrat. Das Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung in ungefähr 5 Litern heißen Wassers gelöst, mit Tierkohle gekocht und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Beim Erkalten schied sich die 2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure in zu Büscheln vereinigten, kleinen, weißen Nädelchen ab. Die Ausbeute betrug ca. 70%.

0,1266 g gaben 12,4 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_2S$:		Gefunden:
N	11,02	11,14 %.

Das Hydrazin der J-Säure ist in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, etwas leichter löst es sich in heißem Wasser. Am Licht färbt es sich dunkel, vor allem in alkoholischer Lösung. Fehlingsche Lösung wird von ihm reduziert.

7-Sultonsäure des β-Isatin-5-oxy-2-naphtylhydrazons (IV).

5 g 2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure und 3 g Isatin wurden in der nötigen Menge heißen Wassers gelöst und etwa 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das erkalten gelassene Reaktionsgemisch blieb längere Zeit stehen, dann wurde es filtriert und nach dem Ansäuern mit der berechneten Menge p-Toluidinchlorhydrat zur Ausfällung des Kondensationsproduktes versetzt. Das so erhaltene p-Toluidinsalz wurde mit heißem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen, und bildete nach dem Trocknen ein citronengelbes Pulver. Die Ausbeute war gut, nämlich 82%.

0,1188 g gaben 11,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_5N_4S$:		Gefunden:
N	11,43	11,32 %.

Dieses gelbe Toluidinsalz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig. Es äußert geringfügige substantive Eigenschaften gegenüber der Baumwollfaser, wenn man es durch Lösen in Soda und Abtreiben des p-Toluidins mit Dampf in das leichter lösliche Natriumsalz verwandelt. Wolle wird, im Gegensatz zu der matten Baumwollfärbung, in schwachsaurem

Bade recht gut mit grünlichgelbem Tone angefärbt. Mit Diazokomponenten der Benzolreihe bilden sich in alkalischer Lösung blaurote, gut ziehende, aber alkaliunechte Baumwollfarbstoffe.

7′-Sulfonsäure des 1-(5′-Oxy-2′-naphtyl)-4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazols (V).

6,2 g p-Toluidinsalz der 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure wurden mit 2,5 g Acetessigester in absolutem Alkohol gelöst. Dazu wurde eine erkaltete Lösung von Natriumäthylat, hergestellt aus 1,5 g metallischem Natrium und 40 ccm absolutem Alkohol, gefügt. Darauf wurde das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Stunden lang gekocht. Die vorher klare Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit und schied allmählich einen dicken, bräunlich gefärbten Krystallbrei aus. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet, unter Zusatz von etwas konzentrierter Natronlauge in der eben nötigen Menge heißen Wassers gelöst und zur vollständigen Verseifung eine Stunde am Luftkühler gekocht. Dann fügte man Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion zu, erhitzte zum Kochen und ließ erkalten. Der in Form weißer Nädelchen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet.

0,0988 g gaben 10,0 ccm N bei 20° und 752 mm.
0,1591 g gaben 0,1000 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_6N_3S + H_2O$:		Gefunden:
N	11,44	11,39 %
S	8,72	8,61 „ .

Das Kondensationsprodukt ist in absolutem Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Es liefert blaustichigere rote Azofarbstoffe als die Azidosäure.

Dinatriumsalz der Dibenzoylverbindung der 5,5′-Dioxy-2,2′-1,1′-dinaphtocarbazol-7,7′-disulfonsäure (VII).

10,7 g 2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure und 2 g J-Säure wurden in einem Rundkolben mit 120 g Bisulfitlösung (38° Bé) 8 Stunden lang am Rückflußkühler kräftig gekocht. Danach wurde mit Ammoniak neutralisiert und das Sulfit mit

Chlorcalcium ausgefällt. Durch Soda wurde sodann der Überschuß an Kalksalz entfernt. Um etwa noch vorhandenen Schwefligsäureester der 2-Oxy-1,2'-dihydrocarbazol-J-säure (XIII) zu zerstören, wurde das Filtrat stark alkalisch und dann sauer gekocht. Nun wurde das gebildete Carbazol als Benzoylprodukt abgeschieden, zu welchem Zwecke man die Reaktionsflüssigkeit sodaalkalisch machte und unter gutem Rühren bei 20—30° mit Benzoylchlorid (24 g) versetzte. Der abgeschiedene ölige Niederschlag wurde abfiltriert und, um ihn krystallinischer zu gestalten, mit konzentrierter Kochsalzlösung verrührt. Das abgesaugte und gut mit Kochsalzlösung gewaschene Produkt konnte nur unter ziemlichen Verlusten aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Rein erhielt man es aus 95 prozent. Alkohol.

0,1193 g gaben 2,0 ccm N bei 18° und 758 mm.
0,1560 g gaben 0,1058 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{34}H_{19}O_{10}NS_2Na_2$:		Gefunden:
N	1,97	1,92 %
S	9,00	9,29 „

Das Natriumsalz des Dibenzoylproduktes ist in Wasser und heißem Eisessig leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Nach dem Verseifen mit Sodalösung kuppelt es mit Diazoverbindungen zu Salzfarben, die meist blaustichig rot gefärbt und alkali- sowie säureecht sind.

Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsaures Natrium.

In $^2/_{10}$ G.-Mol. J-Säure, welche in 600 ccm 10 prozentiger Sodalösung gelöst worden waren, wurden etwa 70 g Benzoylchlorid langsam eingerührt. Unter fortdauernder Prüfung auf alkalische Reaktion und Kupplungsfähigkeit wurde je nach dem Stande der Dinge noch Soda oder Benzoylchlorid zugegeben. Als eine Probe nur noch geringe Kupplung zeigte, wurde der ausgeschiedene, etwas ölige Niederschlag filtriert. Um ihn krystallinischer zu gestalten, wurde er mit verdünnter Kochsalzlösung verrührt, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus der eben nötigen Menge heißen Wassers wurde ein schon fast ganz weißes Produkt erhalten. Aus sehr verdünntem Alkohol nochmals umkrystalli-

siert, schied sich der Körper in kleinen, weißen, seidenglänzenden Nädelchen aus. Die Ausbeute war recht gut: 74%.

0,2074 g gaben 0,0981 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_6NSNa$:		Gefunden:
S	6,82	6,51 %.

Das Natriumsalz der dibenzoylierten Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, desgleichen leicht löslich in Alkohol. Der Benzoylrest an der Hydroxylgruppe wird rasch, schon durch Kochen mit verdünnter Sodalösung, abgespalten; desto fester sitzt der an der Aminogruppe befindliche. Längeres Kochen mit verdünnten Lösungen von Soda, Ätznatron oder Schwefelsäure ist nicht imstande, ihn abzuspalten; erst durch Kochen mit konzentrierten Säuren gelingt es, J-Säure zurückzuerhalten.

Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäurechlorid (XIV).

18 g gut getrocknete Dibenzoylverbindung der J-Säure wurden fein pulverisiert und mit 25 g Phosphorpentachlorid in einer geräumigen Reibschale verrieben. Die Masse fing nach wenigen Minuten an zu schäumen und wurde dünnflüssig. Unter Rühren goß man das Reaktionsgemisch auf Eis. Den hierbei entstandenen schwach gelblich gefärbten Niederschlag reinigte man, da er sich schlecht absaugen ließ, durch mehrmaliges Dekantieren, und erhielt ihn so nach dem Trocknen als ein sandiges, schwach gefärbtes Pulver, das sich bis auf einen geringen Rückstand in Äther löste. Zur weiteren Reinigung wurde die ätherische Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet. Das Sulfonsäurechlorid blieb dabei als glänzende, schwach gelbliche, glasige Masse zurück, welche den Schmp. 151° zeigte. Die Ausbeute betrug ca. 70%.

0,1410 g gaben 0,0435 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_5NSCl$:		Gefunden:
Cl	7,63	7,66 %.

Das Sulfonsäurechlorid ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Äther, absolutem Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erhält man das 2-Benzoylderivat der J-Säure.

Anilid der Dibenzoyl-2-amido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (XV).

8 g Dibenzoyl-2-amino-5-naphtol-7-sulfonsäurechlorid wurden in 150 ccm trockenem Äther gelöst und unter Umschütteln mit etwas mehr als 2 Mol Anilin (5 g) versetzt. Sofort fiel ein Niederschlag aus. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erhitzte man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, filtrierte dann die ausgeschiedene Substanz ab und verrieb sie mit verdünnter Salzsäure, wobei salzsaures Anilin in Lösung ging. Der getrocknete Rückstand bestand aus dem dibenzoylierten Sulfanilid in bereits nahezu reiner Form. Aus der Ätherlösung konnte außerdem noch etwas von diesem Körper gewonnen werden. Die Gesamtausbeute war fast quantitativ. Für die Analyse wurde das Reaktionsprodukt gereinigt durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure, wobei es sich in weißen krystallinischen Flocken abschied.

0,1505 g gaben 7,9 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_5N_2S$:		Gefunden:
N	5,36	5,45 %.

Das benzoylierte Sulfanilid ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Aceton. Es schmilzt bei 155°. Durch Kochen mit verdünnten Lösungen in Soda, Alkohol oder Säuren geht es in die Monobenzoylverbindung über.

Anilid der 2-Benzoylamino-5-naphtalin-7-sulfonsäure (XVI).

Diese Substanz erhielt man in sehr guter Ausbeute durch einstündiges Kochen der Dibenzoylverbindung mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure in Gestalt eines nach dem Trocknen schwach gelblich gefärbten Pulvers vom Schmp. 125°.

0,2394 g gaben 0,1313 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_4N_2S$:		Gefunden:
S	7,65	7,52 %.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, löslich dagegen in verdünnter Sodalösung, Alkohol, Eisessig und Aceton. Mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt, gab sie einen hellroten, in Wasser unlöslichen, in Äther sehr leicht löslichen Monoazofarbstoff, der nach dem Auswaschen mit Wasser bereits rein war, wie die Analyse zeigte.

0,1325 g Farbstoff gaben 11,8 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_4N_4SNa$:		Gefunden:
N	10,02	10,06 %.

Ein dem Pararot analoger Farbstoff läßt sich mit diazotiertem Paranitranilin auf der Faser entwickeln. Die Färbung ist braunrot und unecht gegen Alkali.

2-Benzoylamino-5-oxy-7-naphtylphenylsulfon (XVII)

4 g des oben erwähnten Sulfonsäurechlorids (XIV) wurden in 100 ccm gut getrocknetem Benzol zur Lösung gebracht und mit 6 g feingepulvertem Aluminiumchlorid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, wobei zur Fernhaltung jeder Spur Wassers der vorher vollkommen getrocknete Apparat am Ende des Kühlers mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wurde. Es trat reichliche Salzsäureentwicklung ein, die nach ungefähr 5 Stunden zu Ende war. Die Benzollösung wurde nun abgegossen, das schwärzlich gefärbte Reaktionsprodukt aus dem Kolben herausgekratzt und mit Eiswasser verrieben. Das Aluminiumchlorid ging in Lösung, und das gebildete Sulfon fiel als gelbes Pulver aus. Zur vollständigen Abspaltung der am O sitzenden Benzoylgruppe und zur Entfernung der letzten Reste Benzol wurde das Produkt mit verdünnter Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem filtrierten Kolbenrückstand wurde schließlich das reine Sulfon mit Salzsäure ausgefällt. Es bildete nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelb gefärbtes Pulver. Die Ausbeute betrug 81% der Theorie.

0,2644 g gaben 0,1605 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_4NS$:		Gefunden:
S	7,94	8,32 %.

Der Körper verkohlt bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen, ist unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich

in Benzol und in kaltem Eisessig, leicht löslich in verdünnten Alkalien, in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig. Der Farbstoff aus diazotiertem p-Toluidin und dem Sulfon löst sich schwer in Wasser, leicht in Äther. Bringt man nach Analogie des β-Naphtols das Sulfon als Natronsalz auf die Faser und kuppelt mit diazotiertem p-Nitranilin, so erhält man eine braune, gegen Alkalien unechte Entwicklungsfärbung.

Dresden, den 20. Mai 1920.

Laboratorium für Farbenchemie
und Färbereitechnik
der Techn. Hochschule zu Dresden.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

4. Mitteilung[1]:

Über die bevorzugten Substitutionspunkte am 2-Aminonaphtalin;

von

Hartwig Franzen und **Gustav Stäuble.**

(Eingegangen am 17. Juni 1920.)

Es ist bekannt, daß Amino die Wasserstoffatome des Benzolkerns in der Weise beeinflußt, daß lediglich die an den Punkten 2, 4 und 6 haftenden mit Leichtigkeit durch Substituenten ersetzt werden können. Andererseits beeinflussen irgendwelche Substituenten, die an diesen Punkten des Benzolkerns haften, die in 1-Stellung sitzenden Atome oder Gruppen in besonderer Weise, sei es nun, daß sie reaktionsfähiger oder reaktionsträger gemacht werden. Während sich die Verhältnisse am Benzolkern, wenigstens in großen Zügen, schon übersehen lassen, sind unsere diesbezüglichen Kenntnisse vom Naphtalinkern noch recht mangelhaft. Wir wissen z. B. noch kaum, in welcher Weise eine an irgend einem Punkte des Kerns haftende Nitrogruppe ein in 1- oder 2-Stellung sitzendes Chloratom beeinflußt, und in welchem Zusammenhange diese Beeinflussung mit den Substitutionsregelmäßigkeiten z. B. an den Naphtylaminen und an den Naphtolen steht. Arbeiten über die erste Frage sind im Gange; um den Zusammenhang mit der zweiten herzustellen, war es notwendig, den Einfluß von Amino und Hydroxyl auf die Substitutionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Naphtalinkerns zu kennen, und wir haben

[1]) 3. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 98, 67 (1918)

uns deshalb zunächst mit den Einwirkungsprodukten von Brom auf 2-Aminonaphtalin befaßt, deren Konstitution nur zum Teil sicher bekannt ist.

Von dem einen von uns ist gemeinschaftlich mit Erling Aaslund[1]) nachgewiesen worden, daß sich in das 2-Aminonaphtalin mit Leichtigkeit nur drei Bromatome einführen lassen. Als erstes Reaktionsprodukt entsteht das 1-Brom-2-aminonaphtalin, dessen Konstitution von Meldola sichergestellt wurde. Das zweite Bromatom tritt wahrscheinlich in die 6-Stellung ein unter Bildung von 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. Die Konstitution dieses Körpers wurde von Ad. Claus und O. Philipson[2]) wahrscheinlich gemacht, aber nicht ganz sicher gestellt. Das dritte Bromatom tritt in die 3- oder 4-Stellung ein, was von den beiden eben erwähnten Forschern ermittelt wurde. Später haben dann Claus und Jäck[3]) versucht, die Stellung des zu dritt eingetretenen Bromatoms genauer zu bestimmen. Auf Grund sehr angreifbarer Schlüsse kommen sie zu der Überzeugung, daß dem fraglichen Tribrom-2-aminonaphtalin die Konstitution eines 1,4,6-Tribrom-2-aminonaphtalins zukommt.

Es war zunächst notwendig, die Konstitution dieses Tribrom-2-aminonaphtalins sicher zu ermitteln, was auch auf folgendem Wege gelang.

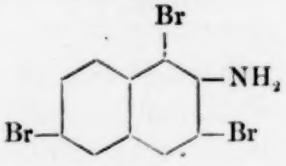
Wird 1-Brom-2-aminonaphtalin in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, so bildet sich unter Ersatz von Brom durch Wasserstoff 2-Aminonaphtalin. Auf die gleiche Weise läßt sich in dem 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzen, und zwar ist es in diesem Falle auch wieder das 1-Bromatom, welches entfernt wird, denn das entstehende Monobrom-2-aminonaphtalin ist von dem 1-Brom-2-aminonaphtalin verschieden; diesem Körper muß also die Formel eines 6-Brom-2-aminonaphtalins zukommen. Auch in dem Tribrom-2-aminonaphtalin läßt sich bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure ein Bromatom durch Wasserstoff unter Bildung eines Dibrom-2-aminonaphtalins ersetzen. Da dieses

[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 160 (1917).
[2]) Dies. Journ. [2] **43**, 47 (1891).
[3]) Dies. Journ. [2] **57**, 13 (1898).

von dem 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin verschieden ist, kann es nicht das zu dritt eingetretene Bromatom sein, welches durch Wasserstoff ersetzt worden ist, sondern nur das zuerst oder zu zweit eingetretene. Nun wurde in den beiden ersten Fällen sicher das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, und andererseits konnte durch besondere Versuche nachgewiesen werden, daß das 6-Bromatom mit Wasserstoff sehr wenig umsetzungsfähig ist, woraus folgt, daß in dem Tribrom-2-aminonaphtalin höchstwahrscheinlich auch wieder das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt worden ist, daß also der daraus entstandene Dibromkörper 6,?-Dibrom-2-aminonaphtalin ist.

Wird das 6,?-Dibrom-2-aminonaphtalin nun entamidiert, dann entsteht ein Dibromnaphtalin vom Schmp. 140—141°, also 2,7-Dibromnaphtalin; daraus folgt, daß dem Dibrom-2-aminonaphtalin nur die Konstitution eines 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalins zukommen kann:

und weiter, daß das Tribrom-2-aminonaphtalin die Formel eines 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins



besitzt.

In der Bildung des 2,7-Dibromnaphtalins liegt auch noch ein sicherer Beweis dafür, daß das zu zweit in das 2-Aminonaphtalin eingetretene Bromatom die 6-Stellung und nicht die 7-Stellung einnimmt, was nicht ganz sicher war; würde es die letztere Stellung besetzen, dann müßte bei der Entamidierung des Dibrom-2-aminonaphtalins 2,6-Dibromnaphtalin vom Schmp. 158° entstehen. Ferner liefert die Bildung des 2,7-Dibromnaphtalins einen Beweis dafür, daß bei der Reduktion des 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins mit Zinn und Salzsäure das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird; denn wenn das 6-Bromatom eliminiert würde, so müßte bei der Entamidierung des Dibrom-2-aminonaphtalins 1,3-Dibromnaphtalin vom Schmp.

64° entstehen. Damit ist die Konstitution der sich bei der Bromierung des 2-Aminonaphtalins bildenden Bromkörper und der sich aus diesen bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehenden sichergestellt.

Von Claus und Jäck wurde das Tribrom-2-aminonaphtalin als 1,4,6-Tribrom-2-aminonaphtalin angesehen, während es tatsächlich 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin ist; es ist deshalb notwendig, einigen von den beiden Forschern aus diesem Stoffe gewonnenen Körpern eine andere Formel zu geben. So ist dem vermeintlichen 4,6-Dibrom-1,2-naphtochinon die Formel eines 3,6-Dibrom-1,2-naphtochinons zu geben und dem entsprechenden Hydrochinon die Formel eines 3,6-Dibrom-1,2-dioxynaphtalins. Ferner ist das aus dem Tribrom-2-aminonaphtalin durch Entamidieren erhaltene Tribromnaphtalin nicht 1,4,6-Tribromnaphtalin, sondern 1,3,6-Tribromnaphtalin.

Es wurde dann noch die Einwirkung einer Reihe weiterer Reduktionsmittel auf die Brom-2-aminonaphtaline untersucht, um zu sehen, ob sich außer dem 1-Bromatom auch noch andere durch Wasserstoff ersetzen lassen. 1-Brom-2-aminonaphtalin wird ebenso wie von Zinn und Salzsäure auch von Zinnchlorür und Salzsäure zu 2-Aminonaphtalin reduziert. Ferner wurde noch die Einwirkung von kochender alkoholischer Kalilauge studiert, da nach einer Arbeit von P. J. Montagne[1]) dieses Reagens unter Umständen sehr kräftig enthalogenisierend wirken kann; so liefert es z. B. bei der Einwirkung auf 2-Brombenzoylbenzol Benzhydrol. 12 stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge spaltet aus 1-Brom-2-aminobenzol keinen Bromwasserstoff ab. 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin wird von überschüssigem Zinnchlorür und Salzsäure lediglich zu 6-Brom-2-aminobenzol reduziert; auch Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung und mit überschüssigem Kupferchlorür und Salzsäure wirken in gleicher Weise ein, ohne daß das 6-Bromatom herausgenommen wird. Letzteres Reduktionsmittel wurde deshalb gewählt, weil es besonders stark enthalogenisierend auf aromatische Bromaminoverbindungen einzuwirken scheint, denn Rud. Wegscheider[2]) fand, daß symm. Tribromanilin bei 6,5 stündigem Erhitzen mit salz-

[1]) Ber. 49, 2243 (1916). [2]) Monatsh. 18, 329 (1897).

saurer Kupferchlorürlösung auf dem Wasserbade 2,4- und 2,6-Dibromanilin, Monobromanilin und Anilin liefert. Daß das 6-Bromatom gegen Wasserstoff sehr wenig empfindlich ist, wurde noch dadurch nachgewiesen, daß 6-Brom-2-aminonaphtalin bei längerer Einwirkung von Zinn und Salzsäure und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung nur spurenweise angegriffen wird. Auch 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin wird von überschüssigem Zinn und Salzsäure (60 MM. auf 20 MM. Tribromkörper) lediglich bis zum 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin reduziert; durch einen besonderen Versuch wurde noch nachgewiesen, daß auch 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen wird. Diese Versuche zeigen, daß sich in den Brom-2-aminonaphtalinen lediglich das 1-Bromatom leicht bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln durch Wasserstoff zersetzen läßt, während die 3- und 6-Bromatome ihnen gegenüber sehr wenig empfindlich sind. Das zuerst eingetretene Bromatom wird also auch zuerst wieder durch Wasserstoff ersetzt.

Dieses Verhalten läßt sich in Zusammenhang mit einigen bei der Bromierung von 2-Aminonaphtalin gemachten Erfahrungen bringen. Claus und Philipson konnten zeigen, daß bei der Monobromierung von 2-Aminonaphtalin lediglich das 1-Bromderivat entsteht. Ferner läßt sich nach einem bisher unveröffentlichten Versuch das 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin aus 2-Aminonaphtalin mit einer Ausbeute von 88% erhalten. Diese gute Ausbeute läßt, wenn man die unvermeidlichen Verluste berücksichtigt, darauf schließen, daß wesentliche Mengen von Isomeren jedenfalls nicht nebenher gebildet werden. Daraus folgt, daß im Naphtalinkern das 1-Wasserstoffatom von dem 2-Amino ganz bedeutend stärker beeinflußt wird, als das 6-Wasserstoffatom, und zwar so erheblich stärker, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten gegen Brom verglichen mit der des zweiten so groß wird, daß sie die allein bemerkbare ist. Genau so liegen die Verhältnisse zwischen dem 6- und dem 3-Wasserstoffatom. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der Substitution der Wasserstoffatome im 2-Aminonaphtalin durch Brom stehen die bei der Substitution der Bromatome in den Brom-2-aminonaphtalinen durch Wasserstoff; auch hier wird das 1-Bromatom durch 2-Amino so

wesentlich stärker als das 6- und 3-Bromatom beeinflußt, daß bei der Reduktion des 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalins und des 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins mit Zinn und Salzsäure lediglich das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird. Ob das 6-Bromatom in diesem Falle auch wesentlich stärker als das 3-Bromatom beeinflußt wird, läßt sich nicht entscheiden, da es bisher noch nicht gelungen ist, in den Brom-2-aminonaphtalinen mehr als ein Bromatom bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln durch Wasserstoff zu ersetzen. Daß tatsächlich der leichte Ersatz des 1-Bromatoms durch Wasserstoff dem Einfluß des Aminos zuzuschreiben ist und nicht etwa dem des zweiten Kerns, wurde dadurch nachgewiesen, daß 1-Bromnaphtalin auch bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure keinen Bromwasserstoff abspaltet.

Vergleicht man die Verhältnisse bei der Bromierung des 2-Aminonaphtalins und des Anilins und die bei der Reduktion der Brom-2-aminonaphtaline und der Bromaniline, so liegen sie zum Teil ähnlich, zum Teil sind aber auch wesentliche Unterschiede vorhanden. Bei der Monobromierung des 2-Aminonaphtalins wird nur ein Substitutionsprodukt gebildet, bei der des Anilins zwei. Bei der Dibromierung des 2-Aminonaphtalins bildet sich ebenfalls nur ein Isomeres, bei der des Anilins wiederum zwei. Bei der Reduktion des 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins wird lediglich das in 1-Stellung befindliche Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während bei der des 2,4,6-Tribromanilins nebeneinander 2,4- und 2,6-Dibromanilin entstehen, wie aus dem weiter oben erwähnten Versuch von Wegscheider hervorgeht. Die Unterschiede bestehen also darin, daß der Einfluß des Aminos auf die am Naphtalinkern haftenden Wasserstoff- und Bromatome, auf welche überhaupt ein wesentlicher ausgeübt wird, sehr stark differenziert ist, während das am Benzolkern lange nicht so weitgehend der Fall ist. Andererseits sind in beiden Fällen drei bevorzugte Substitutionspunkte vorhanden, die, wenn man das Ringsystem des Naphtalinkerns als Ganzes betrachtet, auch in gleicher Weise zu der Aminogruppe liegen, d. h. in den beiden Ortho- und Parastellungen zu ihr.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Bei der Einwirkung von Brom auf 2-Aminonaphtalin sind die Punkte 1, 6 und 3 bevorzugte Substitutionspunkte. Das 2-Amino beeinflußt das 1-Wasserstoff weit mehr als das 6-Wasserstoff und dieses wieder erheblich stärker, als das in 3-Stellung befindliche.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin und 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin wird lediglich das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt; in diesen beiden Körpern ist der Punkt 1 in bezug auf Wasserstoff ein bevorzugter Substitutionspunkt. Auch in diesem Falle wird wieder der an Punkt 1 sitzende Substituent durch Amino weit stärker beeinflußt, als der an Punkt 3 und 6 haftende.

Über die bevorzugten Substitutionspunkte am 1-Aminonaphtalin und an den Naphtolen hoffen wir, in Bälde berichten zu können.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Bromnaphtalin.

10,4 g 1-Bromnaphtalin (50 MM.), 6,0 g Zinn (50 MM.), 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 48 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn zum größten Teil verschwunden war. Die Reaktionsmasse wurde in 1 Liter Wasser gegossen, vom Bromnaphtalin abgetrennt, entzinnt, mit Natronlauge neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft; in dem Rückstand ließ sich kein Brom nachweisen.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Brom-2-aminonaphtalin. 2-Aminonaphtalin.

8,9 g 1-Brom-2-aminonaphtalin (40 MM.), 4,7 g Zinn (40 MM.), 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war das Zinn verschwunden; die gelbe Lösung wurde in 1 Liter Wasser gegossen, entzinnt und auf die Hälfte eingedampft; beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen farbloser Kryställchen

ab, die zu blumenkohlartigen Gebilden zusammengelagert waren. Abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Etwas graue, feine Blättchen, die bei 200° beginnen, sich dunkel zu färben und bei 235—240° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 3,9 g.

0,1482 g gaben 10,0 ccm N bei 21° und 748 mm.
0,2204 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 745 mm.
0,4600 g gaben 0,3594 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$:		Gefunden:	
N	7,80	7,52	7,54 %
Cl	19,74	19,33 %	

Die salzsaure Mutterlauge wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Farblose, feine Blättchen, die den Schmp. 110° des 2-Aminonaphtalins zeigten.

0,1613 g gaben 13,7 ccm N bei 21° und 752 mm.
0,2111 g gaben 18,2 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9N$:		Gefunden:	
N	9,79	9,76	9,99 %.

Das Filtrat gab eine kräftige Bromreaktion.

Reduktion von 1-Brom-2-aminonaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure. 2-Aminonaphtalin.

8,9 g 1-Brom-2-aminonaphtalin (40 MM.), 9,0 g Zinnchlorür 40 MM.), 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 1 Liter Wasser gegossen, entzinnt und auf ein kleines Volumen eingedampft; beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen feiner farbloser Nadeln ab, die bei 200° begannen, sich dunkel zu färben und bei 240° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen. Ausbeute 4,5 g.

0,5674 g gaben 0,4500 g AgCl.
0,5482 g gaben 0,4352 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$:		Gefunden:	
Cl	19,74	19,62	19,64 %.

Die Mutterlauge vom 2-Aminonaphtalinchlorhydrat wurde zur Trockne eingedampft. Bräunlich krystalline Masse. Ausbeute 1,5 g.

0,5860 g gaben 0,4892 g AgCl.
0,5516 g gaben 0,4586 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$:		Gefunden:	
Cl	19,74	20,65	20,57 %.

Gesamtausbeute an 2-Aminonaphtalinchlorhydrat 6,0 g, entsprechend 83 % der berechneten.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 1-Brom-2-aminonaphtalin.

9,1 g 1-Brom-2-aminonaphtalin (40 MM.), 6,7 g Kali (120 MM.) und 75 ccm Alkohol wurden 12 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Er zeigte den Schmp. 63—64° des 1-Brom-2-aminonaphtalins. Ausbeute 8,8 g. Das Filtrat gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung auch nicht die Spur eines Niederschlages von Bromsilber.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat.

27 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (90 MM.), 21,3 g Zinn (180 MM.), 60 ccm konzentrierte Salzsäure und 150 ccm Alkohol wurden 21 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war das Zinn bis auf geringe Spuren in Lösung gegangen. — Bei Zusatz der konzentrierten Salzsäure zu der heißen Lösung des 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalins erstarrte das Ganze zu einem dicken Brei feiner, seideglänzender Nädelchen, die aber nach 14 stündigem Kochen wieder in Lösung gegangen waren. — Die schwach gelbe Lösung wurde in 3 Liter Wasser plus 60 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen und entzinnt; aus dem heißen Filtrat vom Schwefelzinn schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen feiner, farbloser Nadeln ab. Abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Ausbeute 14 g. Beginnt bei 200° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 267° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit.

0,1900 g gaben 8,6 ccm N bei 19° und 752 mm.
0,2222 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 750 mm.
0,4542 g gaben 0,2468 g AgCl.
0,5212 g gaben 0,2754 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9NClBr$:		Gefunden:	
N	5,42	5,23	5,40 %
Cl	13,72	13,44	13,00 „.

Die Mutterlauge von 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, die beim Erkalten abgeschiedenen bräunlichen Blättchen abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,5 g. Beginnt bei 220° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 261° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit.

0,2135 g gaben 9,9 ccm N bei 19° und 752 mm.
0,1895 g gaben 9,2 ccm N bei 20° und 752 mm.
0,4488 g gaben 0,2354 g AgCl.
0,4716 g gaben 0,2544 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9NClBr$:		Gefunden:	
N	5,42	5,37	5,60 %
Cl	13,72	12,98	13,35 „.

Gesamtausbeute an 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat 17,5 g, entsprechend 75,8 % der berechneten Menge.

Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Ammoniak eine rötlich flockige Masse aus, die bei 220° noch nicht geschmolzen, aber vollständig schwarz und zusammengesintert war; das Filtrat gab eine starke Bromreaktion.

Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat.

9 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (30 MM.), 14 g Zinnchlorür (60 MM.), 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 21 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 1 Liter Wasser plus 20 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen und entzinnt. Beim Erkalten fielen lange, farblose Nadeln aus, die bei 220° begannen, sich dunkel zu färben und bei 269° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen. Es lag also 6-Brom-3-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 4,5 g.

Das Filtrat wurde sehr weit eingedampft; die beim Erkalten ausfallenden langen, farblosen Nadeln begannen bei 220° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 260° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Es lag also ein etwas verunreinigtes 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 0,5 g.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat.

9 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (30 MM.) wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen, 11,5 g Jodwasserstoff (90 MM.) als Säure D 1,50 hinzugefügt, wobei das Ganze zu einem dicken Brei erstarrte, und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt; schon beim gelinden Erwärmen trat intensive Braunfärbung ein. Die dunkelbraune Reaktionsmasse wurde in $^1/_2$ Liter Wasser gegossen und durch Schwefligsäure entfärbt. Jetzt wurde zum Sieden erhitzt und noch so viel Wasser hinzugefügt, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Erkalten fielen sehr feine, farblose Nadeln aus, die bei 260° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen. Ausbeute 6,5 g.

Eine kleine Probe, in heißer, stark verdünnter Salpetersäure gelöst, gab auf Zusatz von Silbernitratlösung nur eine sehr schwache Trübung von Jodsilber, dagegen auf Zusatz von Bariumchloridlösung einen erheblichen Niederschlag von Bariumsulfat; das Salz bestand also aus einem Gemisch von wenig Jodid und viel Sulfat. Es wurde in 100 ccm heißem Alkohol unter Zusatz von etwas konzentriertem Ammoniak gelöst und die Lösung in $^1/_2$ Liter heißes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; die beim Erkalten ausfallenden langen, farblosen Nadeln begannen bei 220° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 269° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Es lag also 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 5 g.

Die Mutterlauge wurde weiter eingedampft; die beim Erkalten erhaltenen feinen Nädelchen zeigten die Schmelzerscheinungen des 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrats. Ausbeute 0,5 g. Die Mutterlauge hiervon wurde zur Trockne eingedampft;

es hinterblieben nur ganz geringe Mengen bräunlicher Nädelchen, die eine weitere Untersuchung nicht lohnten.

Einwirkung von Kupferchlorür und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat.

9 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (30 MM.), 20,5 g Kupferchlorid (120 MM.), 7,6 g Naturkupfer C (120 MM.) und 150 ccm halbverdünnte Salzsäure wurden 21 Stunden zum Sieden erhitzt und die dunkle Lösung in 1 Liter heißes Wasser plus 50 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen, wobei sich eine halbfeste schwarze Masse abschied. Von dieser wurde die dunkelgrüne Lösung abgegossen, sie selbst in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung in 1 Liter Wasser plus 100 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen, wobei sich nur wenig eines braunroten Körpers abschied, von dem abfiltriert wurde. Beide Lösungen wurden vereinigt, entkupfert und auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft. Beim Erkalten schieden sich lange, farblose Nadeln ab, die sich bei 220° dunkel färbten und bei 265° unter heftiger Gasentwicklung schmolzen; es lag also 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 4,7 g.

Das Filtrat wurde ziemlich weit eingedampft; die beim Erkalten ausgefallenen undeutlich krystallinen Massen begannen bei 180° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 260° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die sich bei 270° unter heftiger Gasentwicklung zersetzte. Ausbeute 0,7 g.

0,2936 g gaben 0,1664 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9NClBr$:		Gefunden:
Cl	13,72	14,02 %.

6-Brom-2-aminonaphtalin.

6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat wird mit wenig Alkohol zum Sieden erhitzt, etwas konzentriertes Ammoniak hinzugefügt, die klare Lösung in Wasser gegossen und die abgeschiedene Base nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine bräunliche Blättchen, die bei 128° schmelzen. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. Krystallisiert aus letzterem in kleinen, farblosen Blättchen.

0,2019 g gaben 0,4058 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
0,1978 g gaben 0,3991 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.
0,2340 g gaben 13,1 ccm N bei 20° und 745 mm.
0,2050 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8NBr$:		Gefunden:	
C	54,06	54,83	54,79 %
H	3,63	3,63	3,59 „
N	6,31	6,50	6,53 „ .

6-Brom-2-acetylaminonaphtalin.

6,7 g 6-Brom-2-aminonaphtalin (30 MM.) werden mit 50 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Feinkrystalline Masse, die bei 192° schmilzt.

6-Brom-2-benzoylaminonaphtalin.

5,2 g 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat (20 MM.), 2,8 g Benzoylchlorid (20 MM.) und 75 ccm Benzol werden bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, was nach ungefähr 20 Stunden der Fall ist, zum Sieden erhitzt, wobei, ohne daß vollständige Lösung erfolgt, allmählich Umwandlung in das Benzoylderivat eintritt. Abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Schwach gelbe krystalline Masse, die nicht ganz scharf bei 215—216° schmilzt. Ausbeute 6,0 g. Aus Alkohol farblose, spitze Blättchen, die bei 218° schmelzen. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

5,379 mg gaben 0,214 ccm N bei 18,5° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{11}ONBr$:		Gefunden:
N	4,32	4,54 % .

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 6-Brom-2-aminonaphtalin.

10,3 g 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat (40 MM.), 9,5 g Zinn (80 MM.), 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 75 ccm Alkohol wurden 40 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Reste verschwunden war. Die Lösung wurde in 1350 ccm Wasser plus 27 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen und entzinnt. Die beim Erkalten aus-

fallenden langen, farblosen Nadeln begannen bei 210° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 267—268° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Es lag also unverändertes 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 5,9 g.

Das Filtrat wurde auf 500 ccm eingedampft. Die beim Erkalten ausfallenden bräunlichen Blättchen begannen bei 220° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 266° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Nach den Schmelzerscheinungen lag also ebenfalls unverändertes 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 1,9 g.

Das Filtrat wurde auf ungefähr 200 ccm eingedampft; die beim Erkalten ausfallende undeutlich krystalline Masse begann bei 180° zu sintern und schmolz bei 210° zu einer gelben Flüssigkeit. Ausbeute 0,5 g.

0,2676 g gaben 0,1398 g AgCl.
0,2564 g gaben 0,1327 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9NClBr$:		Gefunden:	
Cl	13,72	12,92	12,80 %.

In dem Körper liegt also jedenfalls weder 6-Chlor-2-aminonaphtalinchlorhydrat, noch 2-Aminonaphtalinchlorhydrat vor.

Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht, wobei nur wenig einer flockigen, bräunlichen Masse ausfiel; beim Kochen ging nur wenig in Lösung, und nach dem Filtrieren schied sich aus dem Filtrat nur wenig einer flockigen Masse aus. Wäre der Niederschlag zum größten Teile 2-Aminonaphtalin gewesen, dann hätte Lösung eintreten und farblose Blättchen ausfallen müssen.

Das ammoniakalische Filtrat wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand gab eine ganz schwache Reaktion auf Bromwasserstoff.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 6-Brom-2-aminonaphtalin.

8,3 g 6-Brom-2-aminonaphtalin (40 MM.) wurden mit 50 ccm Eisessig und 15,4 g Jodwasserstoff (120 MM.) als Säure D 1,5 übergossen, wobei das Ganze zu einem dicken Brei erstarrte, und 28 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierbei ging ein Teil

des jodwasserstoffsauren Salzes in Lösung, ein Teil verwandelte sich allmählich in große Krystalle. Die anfangs hellbraune Lösung färbte sich allmählich dunkler und war zuletzt tief braunschwarz. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Gemisch von schwach gelben großen Krystallen und einer grob krystallinen gelben Masse. Das Gemisch wurde mit Alkohol übergossen, etwas konzentriertes Ammoniak hinzugefügt, durch Erwärmen gelöst und in 1 Liter heißes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; die beim Erkalten ausfallenden langen, farblosen Nadeln zeigten die Schmelzerscheinungen des 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrats. Ausbeute 8,5 g.

Die schwarzbraune Mutterlauge von dem Jodid wurde, um das Jod und den größten Teil der Essigsäure zu entfernen, in Wasser gegossen und mehrere Stunden der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der farblose Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, die beim Erkalten ausfallenden bräunlichen Blättchen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschen und getrocknet.

0,2408 g gaben 0,1646 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_9NBrJ$:		Gefunden:
J	36,27	36,95 %.

Es lag also ein etwas verunreinigtes jodwasserstoffsaures 6-Brom-2-aminonaphtalin vor.

Das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt und der geringe Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Feine Blättchen, die unscharf zwischen 90 und 110° schmolzen.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin. 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin (20 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit 75 ccm Alkohol 28 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war der anfangs dicke Brei des Chlorhydrats mit gelber Farbe in Lösung gegangen, und auch das Zinn bis bis auf geringe Reste verschwunden. Die heiße Lösung wurde in 1 Liter Wasser plus 20 ccm konzentrierte Salzsäure

gegossen, der dicke, farblose Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine farblose Blättchen, die bei 187° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

0,2840 g gaben 0,4196 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.
0,2310 g gaben 0,3421 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.
0,1800 g gaben 7,5 ccm N bei 18° und 753 mm.
0,3281 g gaben 13,3 ccm N bei 18° und 753 mm.
0,2550 g gaben 0,3175 g AgBr.
0,2018 g gaben 0,2499 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_7NBr_2$:		Gefunden:	
C	39,88	40,30	40,40 %
H	2,35	2,92	2,85 „
N	4,66	4,84	4,71 „
Br	53,12	52,98	52,70 „

Der Körper löst sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure; beim Erkalten krystallisieren feine Nadeln des Chlorhydrats aus.

Die Mutterlauge vom 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin wurde entzinnt und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft; beim Erkalten krystallisierte nichts aus. Auf Zusatz von Ammoniak schieden sich nur Spuren eines flockigen Niederschlages ab. Der beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung hinterbleibende Rückstand gab eine kräftige Bromreaktion.

3,6-Dibrom-2-acetylaminonaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (20 MM.) werden mit 50 ccm Essigsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Lange feine, in siedendem Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln, die bei 195° schmelzen.

3,6-Dibrom-2-benzoylaminonaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (20 MM.), 3,5 g Benzoylchlorid (2,8 g 50 MM.) werden mit 50 ccm Benzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Lange feine, seideglänzende Nadeln, die bei 161—162° schmelzen.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin.

6,0 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (20 MM.), 4,7 g Zinn (40 MM.), 75 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierte Salzsäure wurden 27 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Spuren in Lösung gegangen war. Dann wurden nochmals 4,7 g Zinn und 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und 24 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns gekocht. Die Lösung wurde in 1 Liter heißes Wasser plus 20 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen, der schwach gelbe, flockige Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,0 g. Aus Alkohol farblose Blättchen, die den Schmp. 187° des 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalins zeigten.

Das Filtrat wurde entzinnt, auf ungefähr die Hälfte eingedampft und mit Kalilauge neutralisiert, wobei nur sehr wenig einer braunen, flockigen Masse ausfiel. Das Filtrat hiervon gab eine ganz schwache Bromreaktion.

Entamidierung des 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalins. 2,7-Dibromnaphtalin.

12 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (40 MM.) werden mit 120 ccm absolutem Alkohol übergossen, 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und nach dem Abkühlen zu dem dicken Brei des Sulfats bei Zimmertemperatur langsam eine Lösung von 3 g Natriumnitrit (2,76 g 40 MM.) in möglichst wenig Wasser langsam hinzutropfen gelassen, wobei Umwandlung in einen dicken Brei des Diazoniumsulfats erfolgt. Dieser wird bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, die Reaktionsmasse der Wasserdampfdestillation unterworfen und das übergegangene Dibromnaphtalin aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne farblose Blättchen, die bei 140—141° schmelzen. Der Schmelzpunkt des 2,7-Dibromnaphtalins liegt bei 140,5°.

Über die katalytische Hydrierung linksdrehender Javaölfraktionen;

von

Wilhelm Steinkopf und **Fritz Beiersdorf.**

[Aus dem organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Vor kurzem hat der eine von uns mitgeteilt[1]), daß Cholesterin beim Erhitzen mit Kieselgur unter bestimmten Bedingungen in das bekannte, linksdrehende Cholesterylen vom Schmp. 79° übergeht, das bei der katalytischen Hydrierung rechtsdrehendes Cholestan vom Schmp. 71° liefert. Da, wie gezeigt wurde, Cholesterylen mit Petroleumdämpfen von etwa der Temperatur der Siedepunkte der linksdrehenden Fraktionen verschiedener Javaöle flüchtig ist, erschien es nicht ausgeschlossen, daß die Linksdrehung dieser Öle durch geringe Mengen von Cholesterylen hervorgerufen würde. Der eventuelle Beweis dieser Annahme wäre für die hauptsächlich von C. Engler verfochtene und durch eine Reihe von Indizienbeweisen gestützte Ansicht, daß die optisch aktiven Bestandteile der Erdöle in der Hauptsache Cholesterinderivate sind, von besonderer Bedeutung. Der Nachweis so geringer Cholesterylenmengen in Substanz erscheint allerdings bei dem Fehlen eines geeigneten Fällungsmittels recht schwierig, wenn nicht unmöglich. Doch schien sich die Frage durch die katalytische Hydrierung lösen zu lassen, da bei Richtigkeit der gemachten Annahme das ungesättigte, linksdrehende Cholesterylen in das gesättigte, rechtsdrehende Cholestan übergehen müßte, was sich durch den Wechsel in der optischen Drehungsrichtung der betreffenden Erdölfraktion ausdrücken müßte. Wir haben daher linksdrehende Fraktionen von 3 Javaölen, nämlich Wonotjolo 21 Diepte 407 F, Berbeck 8 und Koeti 33 der katalytischen

[1]) Steinkopf, dies. Journ. **100**, 65 (1920).

Hydrierung mit Platinschwarz unterworfen. Untersuchungen der ungesättigten Bestandteile vor und nach der Hydrierung ergaben, daß dabei stets völlige bzw. fast völlige Reduktion stattgefunden hatte. Indessen trat dabei nicht nur keine Drehungsumkehrung nach rechts ein, sondern die Werte der Linksdrehung änderten sich überhaupt nicht oder doch nur so weit, wie es innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler lag. Das zeigt einmal, daß die Annahme, diese Linksdrehung käme von geringen Mengen Cholesterylen, nicht zu Recht besteht; es zeigt aber weiter, daß höchstwahrscheinlich auch in den linksdrehenden Fraktionen der Träger der optischen Aktivität ein gesättigter Köper ist, wie das ja für die rechtsdrehenden Fraktionen durch die Arbeiten von Molinari und Fenaroli[1]), sowie von Bobrzynski[2]) nachgewiesen worden ist. Denn wenn auch die ungesättigten Anteile an der optischen Aktivität teilnehmen würden, so müßte doch wohl bei der Hydrierung, wenn auch vielleicht keine Umkehrung der Drehungsrichtung, so doch eine Änderung des Wertes der Aktivität erfolgen. Die Stärke der Aktivität geht auch durchaus nicht etwa parallel mit der Menge der vorhandenen ungesättigten Anteile. Bei den drei untersuchten Erdölen ist sogar das Gegenteil der Fall: je größer die Menge der ungesättigten Bestandteile ist, um so geringer ist die optische Aktivität.

Versuche.

Da die unter $200^0_{760\,mm}$ siedenden Teile der verwandten Erdöle inaktiv waren, wurden die Öle Wonotjolo 21 Diepte 407 F und Berbeck 8 bis 200° unter Atmosphärendruck abgetrieben und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Koeti 33, dessen Siedebeginn bei 195° liegt, wurde direkt im Vakuum fraktioniert. Die Fraktionen wurden im Lippichschen Kreispolarimeter mit dem Lichte einer Osramlampe polarisiert. Ein Lichtfilter zur Erzeugung homogenen Lichtes ist dabei unnötig, da das Pigment des Erdöls selbst wie ein Strahlenfilter wirkt.[3])

[1]) Molinari u. Fenaroli, Ber. 41, 3704 (1908).

[2]) Bobrzynski, im Englerschen Institut ausgeführte Dissertation, Lemberg 1910.

[3]) Bobrzynski, ebenda S. 69 ff.

Von den linksdrehenden Fraktionen wurden die ungesättigten Anteile in der für Erdöle üblichen Weise bestimmt, indem je 10 ccm des Öles in einer Bürette mit eingeschliffenem Stopfen mit 20 ccm Schwefelsäure (1,84) 5 Minuten geschüttelt wurde. Danach wurde die Volumenabnahme abgelesen, 10 ccm Säure abgelassen, die gleiche Menge frischer Säure dazugegeben und wieder 5 Minuten geschüttelt. Die gleiche Operation wurde dann nochmals mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure, die aus 1 Teil 25 prozent. rauchender und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure hergestellt war, wiederholt; schließlich wurde, ohne daß weitere Säure abgelassen war, nach Zugabe von noch 5 ccm rauchender Säure unter Schütteln auf 40° erwärmt und die Abnahme bestimmt. In den folgenden Tabellen ist nur die Gesamtabnahme in % angegeben.

Wonotjolo 21 Diepte 407 F.

Fraktion	Temperatur	Druck in mm	Spez. Gew. bei 17°	Drehung im 200 mm-Rohr	Ungesättigte Anteile
1	bis 135°	21	0,8321	±0	
2	135—145	20	0,8560	±0	
3	145—155	20	0,8654	−0,10	17 %
4	155—165	20	0,8710	−0,07	19 „
5	165—170	20	0,8754	±0	
		Berbeck 8.			
1	bis 120°	13	0,8159	±0	
2	120—135	13	0,8413	−0,15	12 %
3	135—150	12	0,8520	−0,43	8 „
4	150—160	12	0,8555	−0,34	5 „
5	160—170	12	0,8602	−0,24	11 „
6	170—185	12	0,8644	±0	
		Koeti 33.			
1	bis 135°	18	0,8356	±0	
2	135—145	16	0,8520	−0,43	1 %
3	145—155	15	0,8561	−0,34	5 „
4	155—165	15	0,8570	−0,50	3 „
5	165—175	15	0,8582	±0	
6	175—185	15	0,8598	±0	

Folgende Fraktionen wurden der katalytischen Hydrierung unterworfen: Von Wonotjolo Diepte Fraktion 4, von Berbeck 8 Fraktion 3 und 4, von Koeti 33 Fraktion 2 und 4. Das Platinmohr wurde nach Loew[1]) mit der von Willstätter[2]) angegebenen Modifikation dargestellt. Die Hydrierung geschah in einem mit Tropftrichter versehenen Fraktionierkölbchen, das auf der von Steinkopf und Winternitz[3]) beschriebenen Schüttelvorrichtung geschüttelt wurde und durch einen Dreiweghahn mit einer etwa 1000 ccm fassenden, mit Wasserstoff beschickten Bürette in Verbindung stand, deren unteres Ende durch einen Schlauch mit einem Niveaugefäß verbunden war. Als Sperrflüssigkeit diente stark alkalische Hydrosulfitlösung. Für jede Hydrierung wurden etwa 20 ccm Öl und etwa 0,5 g Platinmohr verwandt. Nach der Hydrierung wurde vom Platin durch Filtrieren getrennt, die Öle polarisiert und wie früher der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bestimmt. Während die Hydrierung bei Koeti 33 quantitativ und bei Berbeck 8 fast quantitativ verlief, kam sie bei der stark ungesättigten Fraktion 4 von Wonotjolo Diepte schon zum Stillstand, als noch 4% ungesättigte Anteile vorhanden waren. Die folgende Tabelle zeigt den Erfolg der Hydrierung:

Angewandtes Öl	Menge des Öls	Verbrauchter Wasserstoff 0°, 760 mm	Ungesättigte Bestandteile nach der Hydrierung	Drehung im 200 mm-Rohr	
				vor der Hydrierung	nach der Hydrierung
Wonotjolo Diepte Fraktion 4 . .	17,40 g	203,2 ccm	4 %	−0,07	−0,10
Berbeck 8 Fraktion 3 . .	18,74 g	84,1 „	1 „	−0,43	−0,35
Berbeck 8 Fraktion 4 . .	18,82 g	64,1 „	—	−0,34	−0,32
Koeti 33 Fraktion 2 . .	17,00 g	16,8 „	—	−0,43	−0,42
Koeti 33 Fraktion 4 . .	17,10 g	47,9 „	—	−0,50	−0,47

[1]) Loew, Ber. **23**, 289 (1890).
[2]) Willstätter, Ber. **45**, 1472 (1912).
[3]) Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. **37**, 40 (1913).

Über die Darstellung von Thionylfluorid und über Versuche zur Darstellung von Carbonylfluorid;

von

Wilhelm Steinkopf und **Julius Herold.**

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem und dem organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule in Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Über die Darstellung des Thionylfluorids liegen zwei Angaben vor, die eine von Moissan und Lebeau[1]), die es aus Thionylchlorid und Arsenfluorid gewannen, und die andere von Ruff und Thiel[2]), die es aus Schwefelstickstoff und Flußsäure bei Gegenwart von Kupferoxyd erhalten haben. Die letztere Darstellung ergibt zwar nahezu quantitative Ausbeuten, ist aber nicht ganz einfach in der Ausführung und schien zur Gewinnung größerer Mengen, wie wir sie benötigten, nicht sehr geeignet. Nach der Angabe von Moissan und Lebeau sollen die Komponenten unter starker Kühlung in Bombenröhren gefüllt und 30 Minuten auf 100° erwärmt werden. Es ist selbstverständlich, daß bei diesem Verfahren, bei dem nur 2 ccm des Reaktionsgemisches in jedes Rohr gefüllt werden dürfen, größere Mengen des Körpers nicht gewonnen werden können.

Gleichwohl schien es uns, als ob die französische Vorschrift, in entsprechender Weise ausgebaut, ein brauchbares Verfahren liefern könnte. Die Angabe, daß bei nicht genügender Kühlung von selbst Reaktion einträte, ließ uns annehmen, daß das angegebene Erhitzen unter Druck ganz unnötig und die Synthese auch in offenen Gefäßen bei mäßiger Temperaturerhöhung durchführbar sei. Diese Erwartung wurde bestätigt und so ein Weg gefunden, um in einfacher Weise beliebige

[1]) Moissan u. Lebeau, Compt. rend. **131**, 1436 (1900).
[2]) Ruff u. Thiel, Ber. **38**, 549 (1905).

Mengen Thionylfluorid darzustellen. Das erhaltene Fluorid erinnerte uns übrigens im Geruche nicht, wie Moissan und Lebeau angeben, an Phosgen, sondern, wie auch zu erwarten, an das Thionylchlorid.

Versuche.

Ein Messingkolben trägt in einer Öffnung einen Tropftrichter aus Glas, in einem anderen Tubus einen Rückflußkühler aus Bleirohr. Dieser ist oben zu einem absteigenden, mit Eiskühlung versehenen Kühler umgebogen und luftdicht mit einer zum Auffangen des Destillats bestimmten Vorlage aus Blei versehen, die auf -50 bis -60° gekühlt wird. In den durch Eis gekühlten Messingkolben wird Arsenfluorid und dann durch den Tropftrichter die berechnete Menge Thionylfluorid nach und nach zugegeben. Der Tropftrichter wird dann entfernt, die Öffnung durch einen Korkstopfen verschlossen und der Kolben zuerst durch Wasser von Zimmertemperatur erwärmt, dessen Temperatur nach und nach bis auf etwa 80° erhöht wird. Dabei destilliert rohes Thionylfluorid über, während die höher siedenden Teile (Arsenfluorid und -chlorid, Thionylchlorid) durch den Rückflußkühler zurückgehalten werden. Durch Rektifizieren wurde das Thionylfluorid gereinigt und in einer auf -60° gekühlten Messingbombe aufgefangen.

Analyse: In einem auf beiden Seiten capillar ausgezogenen, abgewogenen U-Rohr wurde etwas Thionylfluorid verflüssigt und das Rohr auf beiden Seiten zugeschmolzen.

In einem mit einem durchbohrten Gummistopfen und kurzen Hahnrohr versehenen kleinen Rundkolben befand sich eine genau abgemessene Menge $^1/_{10}$-n-Jodlösung, und zwar ein deutlicher Überschuß berechnet auf die theoretische Menge für das angewandte Thionylfluorid. Der Kolben wurde gut evakuiert, das Hahnrohr durch Capillarschlauch mit dem U-Rohr verbunden, die in dem Schlauch befindliche Capillare abgebrochen, nachdem das im U-Rohr befindliche Thionylfluorid stark gekühlt war, und dieses dann allmählich in den Kolben übergetrieben und schließlich durch Abbrechen auch der zweiten Capillare der letzte Rest in den Kolben hineingesaugt. Dann wurde der Hahn geschlossen und etwa 10 Minuten kräftig ge-

schüttelt. Das überschüssige Jod wurde mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Aus der verbrauchten Menge Jodlösung läßt sich der Schwefelgehalt des Thionylfluorids berechnen.

0,1885 g verbrauchten 45 ccm $^1/_{10}$-n-Jodlösung.
0,3759 g verbrauchten 86 ccm Jodlösung.

Berechnet für SOF_2:		Gefunden:	
S	37,21	38,20	36,82 %.

Hierbei sollen auch Versuche erwähnt werden, die in analoger Weise die Darstellung des noch unbekannten Carbonylfluorids, COF_2, aus Phosgen und Arsentrifluorid bezweckten, aber nicht völlig zum Ziele führten. Da Platingefäße nicht zur Verfügung standen, wurden die Versuche in verbleiten Eisen- oder Messinggefäßen vorgenommen. Das ist wohl der Hauptgrund, weshalb das gewünschte, anscheinend recht labile Produkt nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Das beste Resultat unter einer Reihe der verschiedensten Versuche wurde erhalten, als Phosgen mit Arsentrifluorid in einer mit einem senkrechten Kühler versehenen Bombe unter zeitweiligem Ablassen und Kondensieren des Reaktionsproduktes mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Nach mehrfachem Fraktionieren konnte dabei ein in flüssiger Luft erstarrender und bei etwa -160 bis $-150°$ siedender Körper in sehr geringer Ausbeute erhalten werden, der beim Einleiten in Anilin Diphenylharnstoff und mit Wasser Flußsäure und Kohlensäure lieferte, also offenbar das gesuchte Carbonylfluorid wenigstens enthielt. Ausgeführte Analysen bestätigten die Unreinheit des Produktes. Mit Luftfeuchtigkeit zersetzte sich der Körper derartig leicht, daß er beim Entweichen aus einem engen Rohre wohl direkt an der Austrittsstelle typisch phosgenartig, in wenigen Zentimetern Abstand davon aber nur noch nach Flußsäure roch. Die weitere Untersuchung des Carbonylfluorids ist von uns nicht beabsichtigt.

Über Beziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle;

von

Wilhelm Steinkopf und **Hans Winternitz.**

[Aus den chem. Instituten der Technischen Hochschulen Karlsruhe und Dresden.]

(Eingegangen am 19. Juli 1920.)

Die folgenden Untersuchungen sind schon vor etwa acht Jahren ausgeführt worden; aus äußeren Gründen kommen wir erst jetzt zu ihrer Veröffentlichung. Die Anregung dazu hat uns Exzellenz Engler-Karlsruhe gegeben. Dafür sowie für die Freundlichkeit, mit der er uns dies Arbeitsgebiet überlassen hat, danken wir ihm verbindlichst.

Die Ansicht, daß zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle Beziehungen bestehen, daß also der letztere durch den ersteren beeinflußt wird, ist schon von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden, so z. B. von Engler[1]), sowie von Graefe[2]), der dies an zwei sonst ähnlichen, jedoch im Asphaltgehalt wesentlich unterschiedenen Erdölen gezeigt hat, von denen das eine mit 5,6% Gehalt an in Äther–Alkohol unlöslichem Asphalt 4,8%, das andere mit 11,91% Asphaltgehalt dagegen 10% Koks gab. Diese Beziehungen wollten wir durch ausführliche, vergleichende Untersuchungen genauer festlegen, insbesondere auch prüfen, inwieweit die Koksbildung durch den Hartasphalt und durch den Weichasphalt beeinflußt wird, und gleichzeitig den Unterschied zwischen der Koksbildung unter Atmosphärendruck und im Vakuum durch eine größere Anzahl von Versuchen ermitteln. Daß bei der Destillation im Vakuum eine Abnahme der Koksbildung eintritt, hat ebenfalls schon

[1]) C. Engler, Gew. Fleiß 1887.
[2]) Graefe, Petrol. 1908, S. 1131.

Graefe[1]) gezeigt. Eine solche Abnahme läßt sich auch a priori erwarten, da nach Prutzmann[2]) der größte Teil des Asphalts erst bei der Destillation entsteht, wobei die kritische Temperatur der Asphaltbildung bei über 300° zu liegen scheint.

Die übliche Bestimmung des sog. Hartasphalts, also des in Normalbenzin unlöslichen Asphalts, bietet keine Schwierigkeiten und liefert gut übereinstimmende Werte. Anders ist das bei der Bestimmung der weicheren, in Alkohol–Äther unlöslichen Asphaltstoffe, wenigstens wenn es sich wie hier nicht um technische, sondern um möglichst exakte wissenschaftliche Untersuchungen handelt. Hier ist das ausfallende Asphaltpech meist stark paraffinhaltig. Zu dessen Entfernung soll nach der Vorschrift von Holde und Meyerheim[3]) der Asphalt in Äther gelöst, auf Tierkohle, die mit Sand gemischt ist, verteilt und im Graefeschen Extraktionsapparat mit Alkohol extrahiert werden. Es zeigte sich aber bei systematischen Untersuchungen, die angestellt wurden, weil wir eine einwandfreie, von Zufälligkeiten unabhängige Methode der Weichasphaltbestimmung haben wollten, daß es in manchen Fällen fast unmöglich ist, das Paraffin quantitativ zu extrahieren, da es trotz der Verteilung auf Tierkohle und Sand noch immer so vom Asphalt eingeschlossen wird, daß z. B. in einem Falle nach 34 stündiger Extraktion nicht alles Paraffin entfernt war. Auch die Vorschrift, eine mit Alkohol erschöpfend extrahierte Knochenkohle zu verwenden, ist, wie es sich gezeigt hat, praktisch kaum durchführbar, da z. B. eine von uns benutzte Kohle beim Extrahieren im Soxhletapparat noch nach 50 Stunden alkohollösliche Substanz abgab.

Ferner ergab es sich, daß für die Abscheidung des Weichasphalts in möglichst pulvriger, leicht extrahierbarer Form ein gleichmäßiges Schütteln bei der Alkoholzugabe von Vorteil ist. Wir haben dazu die von uns früher angegebene Schüttel-

---

[1]) Graefe, a. a. O.

[2]) Prutzmann, Petrol. Review 1905, II, S. 247; Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, S. 462. Auch Richardson [Jl. Frankl. Inst. 162, 57, 81 (1906); Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, S. 460] hat die Vakuumdestillationsrückstände verschiedener Erdöle bestimmt.

[3]) Holde u. Meyerheim, Chem.-Ztg. 35, 369 (1911).

vorrichtung[1]) benutzt, die die gleichzeitige Ausführung mehrerer Bestimmungen gestattete. Da auch wir die Methode der Weichasphaltbestimmung nicht von den angegebenen Fehlern zu befreien vermochten, haben wir uns möglichst genau an die oben zitierte Vorschrift von Holde und Meyerheim gehalten.

Zur Untersuchung wurden 17 Öle herangezogen, und zwar von folgenden Fundorten:

1. Tegernsee.
2. Pechelbronn.
3. Rumänien.
4. Grosny (Rußland).
5. Schodnica 1.
6. „ 2.
7. Wankowa
8. Urycz
9. Potok

(Galizien).

10. Klenczany
11. Bitkov
12. Kobylany
13. Kolomea
14. Wojtowa

(Galizien).

15. Mendoza (Argentinien).
16. Minattitlán (Mexiko).
17. Myagawa (Japan).

Von den Ölen wurde der Hart- und Weichasphalt bestimmt, sowie der Koksgehalt unter Atmosphärendruck und im Vakuum. Von einem Teile der Öle wurde ferner der Koksgehalt im Vakuum nach Entfernung des Weichasphalts festgestellt und schließlich wurde bei zwei Ölen, dem mexikanischen und dem von Pechelbronn, so verfahren, daß die Öle vom Hartasphalt befreit wurden und der Koksgehalt sowohl der enthartasphaltierten Öle wie des Hartasphalts selbst im Vakuum ermittelt wurde. Da die Herstellung des hierfür nötigen Hartasphalts sehr große Mengen Benzin erforderte, konnten diese Versuche nicht auf alle Öle ausgedehnt werden. Sie ergaben in beiden Fällen, daß etwa 40% des vorhandenen Hartasphalts in Koks übergehen. Die Resultate der übrigen Versuche zeigt folgende Tabelle (S. 85).

Die Tabelle zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen Kokszahl und Asphaltgehalt der Öle. Erdöle mit großem Hartasphaltgehalt, wie z. B. das von Pechelbronn oder von Minattitlán, besitzen auch eine hohe Kokszahl. Daß aber bei der Koksbildung auch der Weichasphaltgehalt eine erhebliche Rolle spielt, ergibt besonders das Beispiel des argentinischen

[1]) Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. 37, 40 (1913).

Fundort des Erdöls	Hartasphalt in %	Weichasphalt in %	% Koks bei Atmosphärendruck	% Koks im Vakuum	% Koks nach Entfernung des Weichasphalts im Vakuum	% Koks auf Rechnung des Weichasphalts	Vom Weichasphalt sind in Koks umgewandelt
Tegernsee .	0,10		0,11	0,33			
Pechelbronn	2,20	3,74	5,42	4,28	2,02	2,26	60,4 %
Rumänien .	0,22	1,67	2,09	2,11	1,23	0,87	52,1 „
Grosny . .	0,32	1,44	2,23	1,78	1,05	0,73	50,7 „
Schodnica 1	0,11		1,37	0,87			
Schodnica 2	0,20		1,03	0,88			
Wankowa .	0,35		1,26	1,24			
Urycz . . .	0,58		1,94	1,56			
Potok . . .	0,05		1,15	0,92			
Klenczany .	0,00		0,02	0,12			
Bitkov . . .	0,21		0,32	0,32			
Kobylany . .	1,24	2,57	4,43	3,32	2,27	1,04	40,4 „
Kolomea . .	0,14		0,76	0,75			
Wojtowa . .	0,05		0,37	0,42			
Mendoza . .	0,06	3,04	5,22	4,63	2,79	1,84	60,5 „
Minattitlán .	6,16	7,47	7,92	5,79	2,71	3,08	41,2 „
Myagawa . .	0,20		0,53	0,58			

Öles von Mendoza, das trotz außerordentlich geringem Gehalt an Hartasphalt eine hohe Kokszahl hat, eben infolge seines beträchtlichen Gehalts an Weichasphalt. Vom Weichasphalt werden, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, zwischen 40 und 60% in Koks umgewandelt.

Zwischen dem unter Atmosphärendruck und dem im Vakuum bestimmten Koksgehalt besteht nur bei stark asphalthaltigen Ölen, wie dem von Pechelbronn, Minattitlán oder Kobylany, ein erheblicher Unterschied.

Versuche.

1. Hartasphaltbestimmungen.

Die Bestimmung geschah in der von Holde (Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette) angegebenen Weise.

			im Mittel
Tegernsee:	3,7372 g Öl gaben 0,0030 g Hartasphalt	= 0,08 %	0,10 %
	14,1982 g „ „ 0,0170 g „	= 0,12 „	

				im Mittel
Pechelbronn:	1,5917 g Öl gaben	0,0349 g Hartasphalt	= 2,19 %	2,20 %
	2,6571 g „ „	0,0585 g „	= 2,20 „	
Rumänien:	2,4980 g „ „	0,0029 g „	= 0,12 „	0,22 „
	2,5134 g „ „	0,0079 g „	= 0,31 „	
Grosny:	2,5894 g „ „	0,0076 g „	= 0,29 „	0,32 „
	2,2143 g „ „	0,0077 g „	= 0,35 „	
Schodnica 1:	2,1738 g „ „	0,0027 g „	= 0,12 „	0,11 „
	3,7645 g „ „	0,0043 g „	= 0,11 „	
Schodnica 2:	4,3130 g „ „	0,0046 g „	= 0,11 „	0,20 „
	5,7380 g „ „	0,0172 g „	= 0,29 „	
Wankowa:	2,5363 g „ „	0,0125 g „	= 0,49 „	0,35 „
	2,3155 g „ „	0,0049 g „	= 0,21 „	
Urycz:	4,3832 g „ „	0,0260 g „	= 0,59 „	0,58 „
	4,5651 g „ „	0,0262 g „	= 0,57 „	
Potok:	3,5191 g „ „	0,0015 g „	= 0,04 „	0,05 „
	15,3306 g „ „	0,0107 g „	= 0,07 „	
Bitkov:	4,6954 g „ „	0,0141 g „	= 0,30 „	0,21 „
	4,1795 g „ „	0,0053 g „	= 0,13 „	
Kobylany:	4,8140 g „ „	0,0607 g „	= 1,26 „	1,24 „
	4,2252 g „ „	0,0510 g „	= 1,23 „	
Kolomea:	4,4571 g „ „	0,0076 g „	= 0,17 „	0,14 „
	4,1988 g „ „	0,0049 g „	= 0,11 „	
Wojtowa:	4,8090 g „ „	0,0005 g „	= 0,01 „	0,05 „
	17,7338 g „ „	0,0160 g „	= 0,09 „	
Mendoza:	3,2869 g „ „	0,0017 g „	= 0,05 „	0,06 „
	10,7234 g „ „	0,0086 g „	= 0,08 „	
Minattitlán:	2,5900 g „ „	0,1621 g „	= 6,26 „	6,16 „
	2,4574 g „ „	0,1489 g „	= 6,06 „	
Myagawa:	2,3286 g „ „	0,0060 g „	= 0,26 „	0,20 „
	3,3077 g „ „	0,0045 g „	= 0,14 „	

2. Weichasphaltbestimmungen.

Die Bestimmungen wurden nach der Vorschrift von Holde und Meyerheim[1]) durchgeführt, obwohl, wie oben erwähnt, die Methode ein exakt wissenschaftliches Arbeiten nicht erlaubt. Immerhin erhält man, wenn man sich genau an die Vorschrift hält, gut übereinstimmende Resultate. Die Extraktion des Asphalt–Paraffingemisches mit Alkohol im Graefe-Apparat soll nach 3—4 Stunden beendet sein; daß sie es unter Umständen nach 34 Stunden noch nicht ist, zeigt die folgende Tabelle,

[1]) Holde u. Meyerheim, a. a. O.

die den Verlauf der Extraktion eines aus einem Maschinenschmieröl erhaltenen Asphalt–Paraffingemisches wiedergibt.

Extraktionsdauer	Menge des extrahierten Paraffins
Nach 4 Stunden	0,0370 g
„ weiteren $2^1/_2$ „	0,0055 g
„ „ $2^1/_2$ „	0,0053 g
„ „ 3 „	0,0073 g
„ „ 4 „	0,0057 g
„ „ 2 „	0,0043 g
„ „ 2 „	0,0036 g
„ „ $2^1/_2$ „	0,0021 g
„ „ 2 „	0,0040 g
„ „ 5 „	0,0010 g
„ „ $2^1/_2$ „	0,0008 g
„ „ 2 „	0,0003 g
Zusammen: 34 Stunden	

Watte und Alkohol waren natürlich vorher möglichst erschöpfend mit Alkohol extrahiert worden; der Alkohol war frisch destilliert.

				im Mittel
Pechelbronn:	4,8000 g Ölgaben	0,1767 g Weichasphalt	= 3,68%	3,74 %
	4,3731 g „ „	0,1669 g „	= 3,81 „	
Rumänien:	5,5364 g „ „	0,0875 g „	= 1,58 „	1,67 „
	4,9708 g „ „	0,0874 g „	= 1,76 „	
Grosny:	5,0243 g „ „	0,0764 g „	= 1,52 „	1,44 „
	4,8756 g „ „	0,0663 g „	= 1,36 „	
Kobylany:	3,8765 g „ „	0,1046 g „	= 2,70 „	2,57 „
	5,7606 g „ „	0,1405 g „	= 2,44 „	
Mendoza:	5,2124 g „ „	0,1628 g „	= 3,12 „	3,04 „
	4,8962 g „ „	0,1450 g „	= 2,96 „	
Minattitlán:	4,3199 g „ „	0,3173 g „	= 7,34 „	7,47 „
	4,0424 g „ „	0,3079 g „	= 7,61 „	

3. Bestimmung des Koksgehaltes unter Atmosphärendruck.

Die Bestimmungen wurden in einem in Fig. 1 wiedergegebenen Destillationskölbchen vorgenommen. Während des ganzen Versuches wurde, anfangs langsam, gegen Ende schneller, Stickstoff durchgeleitet, der über

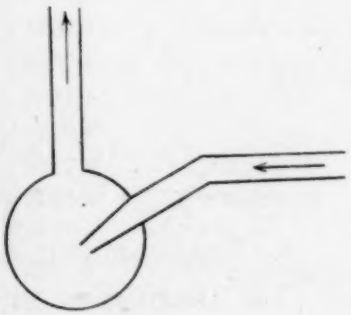


Fig. 1.

glühenden Kupferspiralen von Sauerstoff befreit war. Destilliert wurde, bis keine Gase mehr weggingen; dies dauerte stets etwa $1^1/_2$ Stunden. Dann wurde im Stickstoffstrom erkalten gelassen und gewogen. Bei größeren Koksmengen wurde zur Kontrolle der Gewichtskonstanz noch einmal geglüht und gewogen.

					im Mittel
Tegernsee:	4,0010 g Öl gaben	0,0044 g Koks	= 0,11 %	}	0,11 %
	3,9952 g „ „	0,0043 g „	= 0,11 „		
Pechelbronn:	4,1485 g „ „	0,2188 g „	= 5,27 „	}	5,42 „
	4,2345 g „ „	0,2360 g „	= 5,57 „		
Rumänien:	4,1690 g „ „	0,0907 g „	= 2,17 „	}	2,09 „
	4,2388 g „ „	0,0855 g „	= 2,01 „		
Grosny:	3,9983 g „ „	0,0882 g „	= 2,20 „	}	2,23 „
	3,9017 g „ „	0,0886 g „	= 2,27 „		
Schodnica 1:	4,0872 g „ „	0,0564 g „	= 1,38 „	}	1,37 „
	3,8290 g „ „	0,0522 g „	= 1,36 „		
Schodnica 2:	3,8812 g „ „	0,0430 g „	= 1,10 „	}	1,03 „
	4,3030 g „ „	0,0420 g „	= 0,97 „		
Wankowa:	4,1391 g „ „	0,0525 g „	= 1,27 „	}	1,26 „
	4,0117 g „ „	0,0505 g „	= 1,26 „		
Urycz:	4,3348 g „ „	0,0787 g „	= 1,81 „	}	1,94 „
	4,1424 g „ „	0,0861 g „	= 2,07 „		
Potok:	3,7470 g „ „	0,0415 g „	= 1,10 „	}	1,15 „
	3,8274 g „ „	0,0463 g „	= 1,20 „		
Klenczany:	3,9269 g „ „	0,0004 g „	= 0,01 „	}	0,02 „
	7,6532 g „ „	0,0023 g „	= 0,03 „		
Bitkov:	3,8842 g „ „	0,0115 g „	= 0,29 „	}	0,32 „
	3,9303 g „ „	0,0139 g „	= 0,35 „		
Kobylany:	3,9707 g „ „	0,1793 g „	= 4,51 „	}	4,43 „
	3,9265 g „ „	0,1709 g „	= 4,35 „		
Kolomea:	4,0576 g „ „	0,0308 g „	= 0,76 „	}	0,76 „
	4,1743 g „ „	0,0320 g „	= 0,76 „		
Wojtowa:	4,3190 g „ „	0,0167 g „	= 0,38 „	}	0,37 „
	4,0069 g „ „	0,0148 g „	= 0,36 „		
Mendoza:	4,2641 g „ „	0,2241 g „	= 5,25 „	}	5,22 „
	4,5204 g „ „	0,2348 g „	= 5,19 „		
Minattitlán:	4,1309 g „ „	0,3248 g „	= 7,86 „	}	7,92 „
	4,0070 g „ „	0,3197 g „	= 7,98 „		
Myagawa:	3,7353 g „ „	0,0207 g „	= 0,55 „	}	0,53 „
	4,0271 g „ „	0,0209 g „	= 0,51 „		

4. Bestimmung des Koksgehaltes im Vakuum.

Die Destillation so kleiner Mengen Öl im Vakuum, die zudem möglichst in einer bestimmten, nicht zu langen Zeit

vorgenommen werden mußte, bot dadurch erhebliche Schwierigkeiten, daß ein plötzliches Stoßen und Überspritzen trotz Anwendung von Capillaren und Siedesteinen und trotz Verteilung des Öles auf Sand fast unvermeidlich war. Dieser Übelstand wurde sofort behoben, als das Destillationskölbchen während der ganzen Destillation auf der von uns angegebenen [1]) Schüttelvorrichtung geschüttelt wurde. Das zur Destillation verwendete Kölbchen aus schwer schmelzbarem Verbrennungsglase hatte die in Fig. 2 angegebene Form und Größe. Durch den mit einem Korkstopfen verschlossenen Hals des Kölbchens führte ein unten verjüngtes Rohr bis zum Kugelansatz.

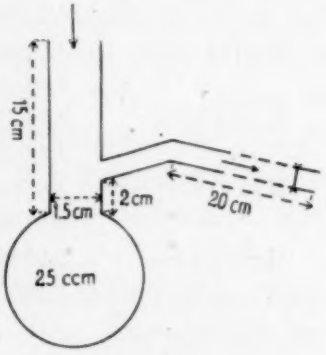


Fig. 2.

Das Kölbchen wurde mit trockenem und wie oben von Sauerstoff befreitem Stickstoff gefüllt und evakuiert; dies wurde zur völligen Entfernung der Luft 2—3 mal wiederholt. Die Destillation dauerte stets etwa $1^1/_2$ Stunden. Nach völligem Abdestillieren wurde in einem lebhaften Stickstoffstrome unter Atmosphärendruck ausgeglüht, da das Kölbchen bei der hohen Temperatur im Vakuum eingedrückt wurde.

								im Mittel
Tegernsee:	3,8053 g	Öl	gaben	0,0098 g	Koks	= 0,25 %	}	0,33 %
	7,6432 g	„	„	0,0321 g	„	= 0,42 „	}	
Pechelbronn:	4,4996 g	„	„	0,1912 g	„	= 4,25 „	}	4,28 „
	4,7263 g	„	„	0,2037 g	„	= 4,31 „	}	
Rumänien:	3,9410 g	„	„	0,0823 g	„	= 2,08 „	}	2,11 „
	4,0306 g	„	„	0,0865 g	„	= 2,14 „	}	
Grosny:	4,1120 g	„	„	0,0684 g	„	= 1,66 „	}	1,78 „
	4,0382 g	„	„	0,0770 g	„	= 1,90 „	}	
Schodnica 1:	3,8556 g	„	„	0,0300 g	„	= 0,77 „	}	0,87 „
	4,0519 g	„	„	0,0387 g	„	= 0,97 „	}	
Schodnica 2:	4,0408 g	„	„	0,0361 g	„	= 0,89 „	}	0,88 „
	4,0810 g	„	„	0,0359 g	„	= 0,88 „	}	
Wankowa:	4,4018 g	„	„	0,0578 g	„	= 1,31 „	}	1,24 „
	4,0131 g	„	„	0,0475 g	„	= 1,18 „	}	
Urycz:	4,2940 g	„	„	0,0630 g	„	= 1,46 „	}	1,56 „
	4,2214 g	„	„	0,0704 g	„	= 1,66 „	}	

[1]) Steinkopf u. Winternitz, a. a. O.

							im Mittel
Potok:	3,9435 g	Öl	gaben	0,0401 g	„	= 1,01 %	0,92 %
	3,8876 g	„	„	0,0323 g	„	= 0,83 „	
Klenczany:	3,4900 g	„	„	0,0051 g	„	= 0,15 „	0,12 „
	4,7632 g	„	„	0,0042 g	„	= 0,09 „	
Bitkov:	3,6586 g	„	„	0,0130 g	„	= 0,35 „	0,32 „
	2,6388 g	„	„	0,0078 g	„	= 0,29 „	
Kobylany:	4,1702 g	„	„	0,1406 g	„	= 3,34 „	3,32 „
	4,3687 „	„	„	0,1442 g	„	= 3,30 „	
Kolomea:	3,9844 g	„	„	0,0336 g	„	= 0,84 „	0,75 „
	3,7389 g	„	„	0,0254 g	„	= 0,67 „	
Wojtowa:	4,1064 g	„	„	0,0174 g	„	= 0,42 „	0,42 „
	3,9980 g	„	„	0,0170 g	„	= 0,42 „	
Mendoza:	3,7852 g	„	„	0,1718 g	„	= 4,54 „	4,63 „
	3,4926 g	„	„	0,1649 g	„	= 4,72 „	
Minattitlán:	4,0764 g	„	„	0,2438 g	„	= 5,98 „	5,79 „
	3,9194 g	„	„	0,2197 g	„	= 5,60 „	
Myagawa:	3,9383 g	„	„	0,0216 g	„	= 0,54 „	0,58 „
	3,8656 g	„	„	0,0245 g	„	= 0,63 „	

5. Bestimmung des Koksgehaltes der vom Weichasphalt befreiten Öle im Vakuum.

Der Weichasphalt wurde wie oben ausgefällt und in dem Filtrat davon das Alkohol–Äthergemisch auf dem Wasserbade abgedampft. Zum Rückstand wurden zur Entfernung geringer Mengen Wasser 10 ccm Xylol gegeben und dieses unter Atmosphärendruck wieder abdestilliert. Im Rückstand davon wurde wie oben der Koksgehalt im Vakuum bestimmt.

							im Mittel
Pechelbronn:	3,8765 g	Öl	gaben	0,0779 g	Koks	= 2,01 %	2,02 %
	4,5632 g	„	„	0,0926 g	„	= 2,03 „	
Rumänien:	3,8741 g	„	„	0,0515 g	„	= 1,33 „	1,23 „
	4,4312 g	„	„	0,0508 g	„	= 1,14 „	
Grosny:	4,7632 g	„	„	0,0467 g	„	= 0,98 „	1,05 „
	5,7410 g	„	„	0,0643 g	„	= 1,12 „	
Kobylany:	4,6693 g	„	„	0,1100 g	„	= 2,35 „	2,27 „
	4,1753 g	„	„	0,0922 g	„	= 2,20 „	
Mendoza:	4,0520 g	„	„	0,1151 g	„	= 2,84 „	2,79 „
	5,2304 g	„	„	0,1433 g	„	= 2,74 „	
Minattitlán:	4,2156 g	„	„	0,1200 g	„	= 2,84 „	2,71 „
	4,0902 g	„	„	0,1058 g	„	= 2,58 „	

6. Koksbestimmung im Hartasphalt und in vom Hartasphalt befreiten Ölen.

Die Öle wurden mit Normalbenzin vom Hartasphalt befreit. Nach dem Abdampfen des Benzins wurde im zurückgebliebenen Öl der Koksgehalt im Vakuum bestimmt.

Ferner wurden größere Mengen Hartasphalt in der Weise dargestellt, daß je 60 ccm des Öles mit 2500 ccm eines Benzins von annähernd den Eigenschaften eines Normalbenzins versetzt und geschüttelt wurden. Nach 24 Stunden wurde filtriert und der Asphalt mit Benzin ausgewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr gab. Durch Lösen in Benzol wurde der Asphalt vom Filter genommen, das Benzol verdampft und der Asphalt bei 90—110° getrocknet. Vom Asphalt wurde wie oben im Vakuum die Kokszahl festgestellt.

Die unter 4. ermittelte Kokszahl des betreffenden Rohöles, vermindert um die Kokszahl des vom Hartasphalt befreiten Öles ergibt den Anteil des Kokses, der auf Rechnung des Hartasphalts kommt. Der auf diesem indirekten Wege erhaltene Wert stimmt praeter propter mit dem direkt aus dem Hartasphalt ermittelten überein.

Pechelbronn:

5,4673 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben 0,1798 g Koks =	3,29 %	im Mittel 3,38 %.
4,1480 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben 0,1439 g Koks =	3,47 %	

Also:	Kokszahl des Rohöles	4,28 %
	− Kokszahl des enthartasphaltierten Öles	3,38 „
	= Koks auf Rechnung des Hartasphalts	0,90 „

Da der Hartasphaltgehalt des Öles nach 1. = 2,20 % beträgt, sind 40,9 % vom Hartasphalt in Koks übergegangen.

0,1880 g Hartasphalt gaben bei der direkten Koksbestimmung 0,0900 g Koks, das sind = 47,9 %.

Mendoza:

4,3716 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben 0,1480 g Koks =	3,38 %	im Mittel 3,36 %.
4,2330 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben 0,1416 g Koks =	3,34 %	

Also:	Kokszahl des Rohöles	5,79 %
	– Kokszahl des enthartasphaltierten Öles . .	3,36 „
	= Koks auf Rechnung des Hartasphalts . .	2,43 „.

Da der Hartasphaltgehalt des Öles nach 1. = 6,16 % beträgt, sind 39,4 % vom Hartasphalt in Koks übergegangen.

Direkte Koksbestimmung im Hartasphalt:

0,3049 g	Hartasphalt	gaben	0,1271 g	Koks = 41,68 %	im Mittel 41,26 %.
0,3271 g	„	„	0,1336 g	„ = 40,85 „	

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese des Metadioxybenzaldehyds;

von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 17. Juni 1920.)

Vor kurzem teilte ich die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds mit[1]), und als Fortsetzung dieser Arbeit beschäftigte ich mich jetzt mit der Darstellung des Metadioxybenzaldehyds. Als Ausgangsmaterial wählte ich die Metadioxybenzoesäure; sie wurde in alkalischer Lösung mittels chlorkohlensaurem Methyl nach dem Verfahren von E. Fischer[2]) und H. O. L. Fischer in die Dicarbomethoxymetadioxybenzoesäure übergeführt. Hieraus wurde mittels Phosphorpentachlorid das Säurechlorid gewonnen. Das Dicarbomethoxymetadioxybenzoylchlorid wurde nach dem Verfahren von Rosenmund[3]) in toluolischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumbariumsulfat durch Wasserstoff zum Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd reduziert. Der Aldehyd wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mittels Natronlauge zum Metadioxybenzaldehyd verseift, der näher charakterisiert wurde.

Experimenteller Teil.

Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige Dicarbomethoxymetadioxybenzoylchlorid wurde nach den Angaben von

[1]) Dies. Journ. [2] **100**, 176 (1919).
[2]) Ber. **46**, 1138 (1913).
[3]) Ber. **51**, 585, 594 (1918).

E. Fischer und H. Fischer[1]) gewonnen. Man löst 5 g Säurechlorid in 15 ccm über Natrium getrocknetem Toluol, fügt 2 g Palladiumbariumsulfat-Katalysator hinzu und leitet 7 Stunden lang einen kräftigen Wasserstoffstrom durch die Lösung, wobei die Temperatur ständig auf 110° gehalten wird. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert, mit warmem Benzol nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wird durch Behandeln mit Alkohol von geringen Mengen eines schwer löslichen Körpers befreit und nachher aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 154—155°. Ausbeute 80%.

0,1557 g gaben 0,2961 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_7$:		Gefunden:
C	51,96	51,88 %
H	3,93	3,75 „ .

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Benzol.

Das Produkt liefert, mit essigsaurem Paranitrophenylhydrazin versetzt, ein rot gefärbtes Hydrazon, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1629 g gaben 14,85 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_8N_3$:		Gefunden:
N	10,85	10,51 % .

Die Verbindung krystallisiert in roten Nadeln, die bei 222—223° schmelzen; sie löst sich leicht in warmem Alkohol und in Aceton.

Metadioxybenzaldehyd.

Zur Verseifung der Dicarbomethoxyverbindung wurden 56 ccm 2-n-Natronlauge in eine dreifach tubulierte Woulffsche Flasche gegossen und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Nachher wurden 7 g Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd, in 100 ccm Alkohol gelöst, durch einen Tropftrichter hinzutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Durchleiten von Wasserstoff $^3/_4$ Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Sodann wurde das Reaktionsgemisch durch Eiswasser gekühlt und mit 60 ccm 2-n-Schwefelsäure versetzt.

[1]) loc. cit.

Die Lösung wurde aus einem Fraktionierkolben im Vakuum zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 50° aus einem Wasserbade bis auf etwa ein Drittel eingedampft und mit Äther erschöpft. Das beim Verdunsten des Äthans zurückbleibende Produkt wird in Essigsäureäthylester gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Ligroin versetzt, wobei der Aldehyd sich ausscheidet. Er krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 145—146° schmelzen.

0,1513 g gaben 0,3366 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_3$:		Gefunden:
C	60,86	60,68 %
H	4,34	4,47 „ .

Das Produkt löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotvioletter Farbe.

Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon.

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit 1,2 g Paranitrophenylhydrazin, in verdünnter Essigsäure (20 ccm) gelöst, versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus, das abfiltriert und aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert wurde.

0,1314 g gaben 19,5 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
N	16,86	17,00 % .

Das Hydrazon schmilzt nicht beim Erwärmen bis 280°, sondern verkohlt hierbei vollständig; es löst sich leicht in Alkohol und Aceton; in Benzol ist es fast unlöslich.

Metadioxybenzaldehydsemicarbazon.

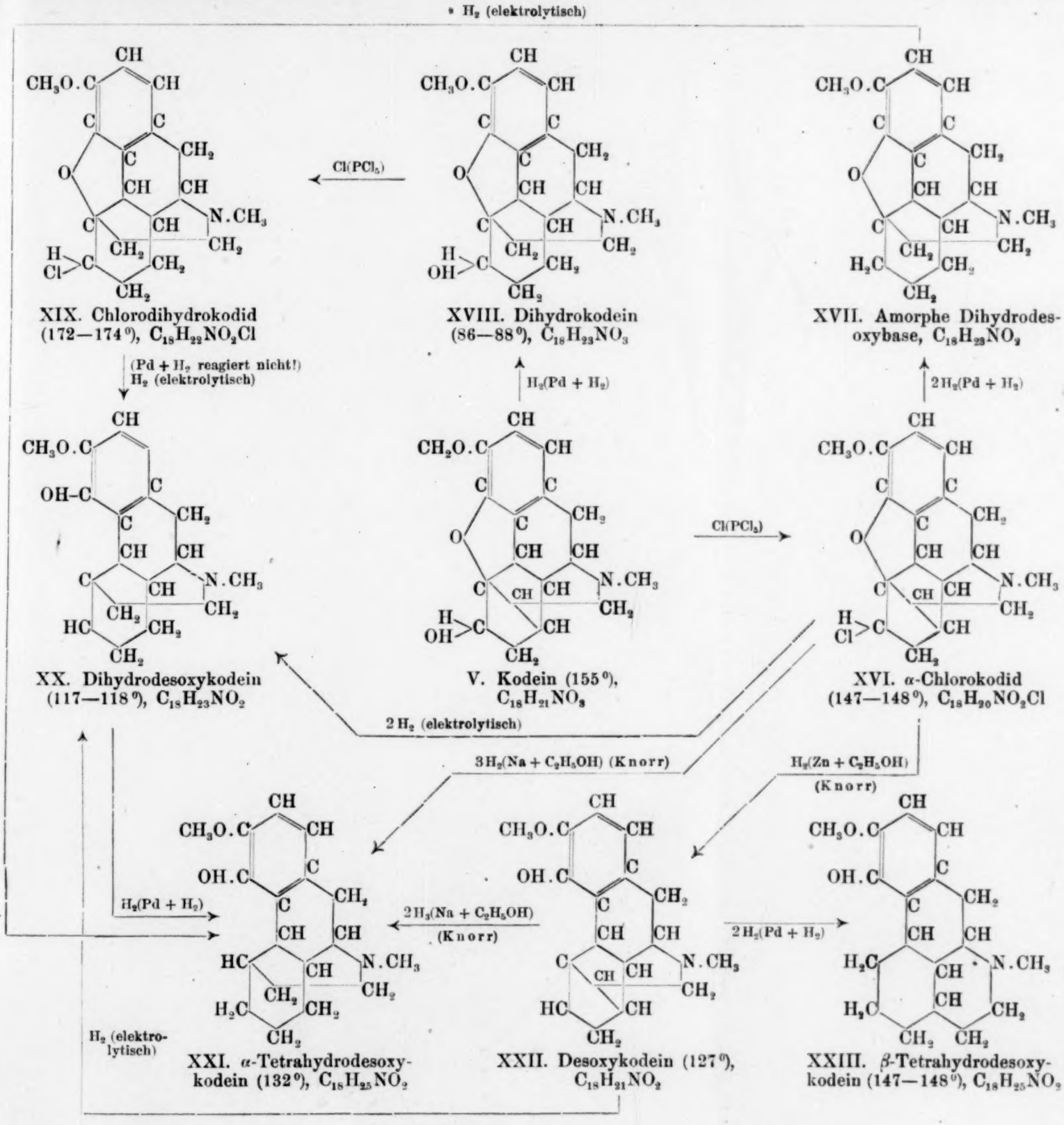
1 g Aldehyd wurde, in 20 ccm Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Natriumacetat versetzt. Nach viertelstündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen, wobei sich das Semicarbazon in langen Nadeln ausschied. Das Produkt wurde aus warmem Wasser umkrystallisiert.

0,1514 g gaben 0,2721 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.
0,1433 g gaben 27,2 ccm N bei 17° und 753 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$:		Gefunden:
C	49,23	49,02 %
H	4,61	4,88 „
N	21,53	21,68 „ .

Die Verbindung schmilzt bei 223—224° unter vollständiger Zersetzung; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.



Martin Freund.